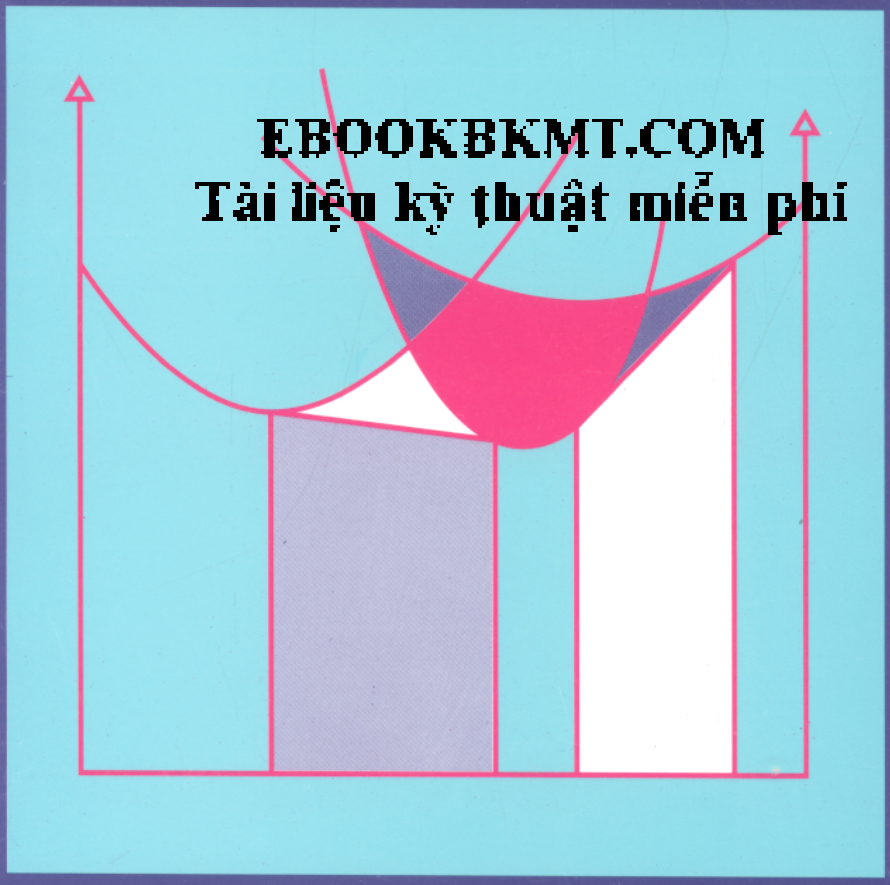
TRẦN VĂN NHÂN (Chủ biên)
NGUYỄN THẠC SỬU – NGUYỄN VĂN TUẾ

HOÁ LÍ

TẬP HAI

DÙNG CHO SINH VIÊN HOÁ
CÁC TRƯỜNG ĐẠI HỌC TỔNG HỢP VÀ SƯ PHẠM



EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

TRẦN VĂN NHÂN (Chủ biên) – NGUYỄN THẠC SỬU – NGUYỄN VĂN TUẾ

EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí

HOÁ LÍ

Tập hai

Dùng cho sinh viên Hoá các trường đại học Tổng hợp và Sư phạm

(Tái bản lần thứ tư)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

Chịu trách nhiệm xuất bản :
Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập NGUYỄN QUÝ THAO

Biên tập lần đầu :
NGUYỄN VĂN THOẠI

Biên tập tái bản :
NGUYỄN BÍCH LAN

Trình bày bìa :
TẠ TRỌNG TRÍ

Sửa bản in:
TRẦN THỊ CẦM
ĐỖ BÍCH LIÊN

Chế bản:
PHÒNG CHẾ BẢN (NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC)

04-2006/CXB/120-1860/GD

Mã số : 7K214T6 - DAI

EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí

MỤC LỤC

Trang

Chương VIII – **Dung dịch**

§34. Một số khái niệm chung 5
§35. Đại lượng mol riêng phần 8
§36. Dung dịch lí tưởng và dung dịch thực 15
§37. Cân bằng lỏng – hơi trong hệ hai cấu tử. Các định luật Konovalov. Nguyên tắc chưng cất 23
§38. Sự hoà tan hạn chế hai chất lỏng. Sự chưng cất lôi cuốn hơi nước 32
§39. Sự phân bố của cấu tử thứ ba vào hai chất lỏng ít tan vào nhau. Sự chiết từ dung dịch. 35
§40. Các quy luật về sự hoà tan trong dung dịch vô cùng loãng 38
§41. Nhiệt độ đông đặc và nhiệt độ sôi của dung dịch. Phương pháp nghiệm lạnh và nghiệm sôi. 44
§42. Áp suất thẩm thấu 49
§43. Hoạt độ 51

Chương IX – **Quy tắc pha**

§44. Một số định nghĩa 62
§45. Chứng minh quy tắc pha của Gibbs 64
§46. Hệ một cấu tử (Hệ bậc một) 66
§47. Hệ hai cấu tử (Hệ bậc hai) 73
§48. Hệ ba cấu tử (Hệ bậc ba) 82
§49. Phân tích nhiệt và phân tích hoá lí 88

Chương X – **Nhiệt động học thống kê**

§50. Đặt vấn đề 91
§51. Các định luật phân bố cổ điển 92
§52. Thống kê lượng tử 105
§53. Năng lượng trong phân tử 111

§54. Tổng trạng thái 117
§55. Tính các đại lượng nhiệt động và hằng số cân bằng 125
§56. Lí thuyết nhiệt dung 137
§57. Lí thuyết chất rắn 143

Chương XI – **Các hiện tượng bề mặt. Sự hấp phụ**

§58. Tương tác giữa chất bị hấp phụ và bề mặt. Năng lượng hấp phụ 159
§59. Sự hấp phụ trên bề mặt rắn – khí.
Các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt 168
§60. Sự hấp phụ trên bề mặt của dung dịch – khí 178
§61. Sự hấp phụ từ dung dịch trên bề mặt chất rắn 186
§62. Sự hấp phụ trên chất hấp phụ xốp 190

PHỤ LỤC

1. Các hằng số vật lí và một số thừa số chuyển 203
2. Tương quan giữa các đơn vị năng lượng 204
3. Các hệ số trong phương trình Temkin và Shwartsman để tính ΔG_T^0 204
4. Bảng số các hàm Einstein đối với dao động tử điều hoà 205
5. Bảng số các hàm Debye đối với nhiệt dung chất rắn 207

TÀI LIỆU THAM KHẢO 208

Chương VIII

DUNG DỊCH

§34. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CHUNG

1. Định nghĩa

Dung dịch là một hệ đồng thể rắn, lỏng hoặc khí gồm ít nhất hai cấu tử ở trạng thái phân tán phân tử và thành phần có thể thay đổi trong khoảng xác định nào đó. Nước biển, không khí, hợp kim là những ví dụ điển hình về dung dịch trong thiên nhiên. Dung dịch làm thành một pha. Trong trường hợp có thể bỏ qua các hiệu ứng bề mặt và tác dụng của các trường ngoài như điện trường, từ trường, trọng trường v.v... thì đối với mỗi dung dịch ở trạng thái cân bằng thành phần và các tính chất hoá lí ở mọi điểm trong dung dịch là đồng nhất với nhau.

Trong dung dịch, các cấu tử tồn tại ở trạng thái phân tán phân tử, nghĩa là ở dạng các tiểu phân như phân tử, nguyên tử hoặc ion riêng rẽ, hoặc ở dạng các tiểu phân liên hợp. Trong trường hợp chung, quá trình hoà tan các chất vào nhau để tạo thành dung dịch không chỉ là sự phân bố đều các tiểu phân trong dung dịch, mà giữa chúng còn xuất hiện các tương tác gây ra bởi lực Van der Waals, lực hút tĩnh điện và các hiệu ứng hiđrat hoá, solvat hoá, liên hợp phân tử v.v...

Xét về mặt nhiệt động học thì ở trạng thái cân bằng, các cấu tử của dung dịch là tương đương nhau. Vì thế, sự phân chia các cấu tử thành dung môi và chất tan chỉ có ý nghĩa quy ước. Thường dung môi được dùng để chỉ cấu tử nào có thành phần lớn nhất trong dung dịch. Đối với các dung dịch có một cấu tử là chất lỏng, còn các cấu tử khác là chất khí hoặc chất rắn thì không phụ thuộc vào thành phần nhiều hay ít, người ta thường gọi chất lỏng là dung môi. Trong thực tế người ta phân biệt ba loại dung dịch : dung dịch thực, dung dịch keo và dung dịch cao phân tử. Ở đây, chúng ta chỉ nghiên cứu dung dịch thực là những dung dịch mà các tiểu phân của chúng là các phân tử và ion. Còn đối với dung dịch keo và dung dịch cao phân tử thì chất tan tồn tại ở trạng thái phức tạp hơn nhiều. Đối với dung dịch thực, người ta lại chia thành dung dịch điện li và dung dịch không điện li. Trong phạm vi nhiệt động học, chúng ta chỉ nghiên cứu các dung dịch không điện li, còn dung dịch điện li sẽ được nghiên cứu trong điện hoá học.

Dung dịch không điện li có thể là dung dịch khí, lỏng hoặc rắn. Ở điều kiện thường, các khí có thể hoà tan vào nhau theo mọi tỉ lệ, do đó các hỗn hợp khí ở trạng thái cân

bằng đều được gọi là các dung dịch khí. Các dung dịch rắn được hình thành khi các chất rắn thâm nhập vào nhau do quá trình khuyếch tán hoặc do quá trình kết tinh từ các dung dịch lỏng tương ứng tạo thành một pha rắn đồng nhất. Trong thực tế, trừ một số hệ bậc hai như Cu – Ni, Cu – Au, Ag – Au v.v... có thể hoà tan vào nhau không hạn chế ở thể rắn, còn trong đa số trường hợp các dung dịch rắn chỉ được tạo thành trong một khoảng nồng độ giới hạn nhất định.

Trong thực tế, dung dịch thường được hiểu hẹp hơn, đó là các dung dịch lỏng. Các dung dịch lỏng có thể được tạo thành khi hoà tan chất khí, chất rắn, hoặc chất lỏng vào chất lỏng. Thông thường các chất khí và chất rắn chỉ có thể hoà tan vào chất lỏng đến một giới hạn nhất định. Nồng độ của chất tan trong dung dịch bão hoà được gọi là độ tan hay tính tan của các chất tương ứng. Tính tan của các chất khí và chất rắn trong chất lỏng phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất bản chất của dung môi và chất tan.

Khi trộn lẫn hai hay nhiều chất lỏng với nhau, có thể xảy ra ba trường hợp : không tan vào nhau, hoà tan hạn chế và hoà tan hoàn toàn vào nhau.

Để đơn giản hoá, chúng ta chỉ nghiên cứu các dung dịch hai cấu tử. Các quy luật của dung dịch hai cấu tử, có thể mở rộng và áp dụng cho các dung dịch nhiều cấu tử hơn.

2. Thành phần của dung dịch – nồng độ

Tính chất nhiệt động của các hệ bậc một (hệ gồm một cấu tử) thường được xác định bởi hai trong ba thông số độc lập là nhiệt độ T, áp suất P và thể tích V, thông thường là T và P. Đối với dung dịch (gồm hai cấu tử trở lên) thì ngoài các thông số trên, còn có thêm thông số mới là thành phần của hệ. Thành phần dung dịch là biến số quan trọng đặc trưng cho dung dịch.

Thành phần dung dịch được biểu diễn bằng nồng độ của các cấu tử trong dung dịch. Trong hoá lí, chúng ta thường gặp các loại nồng độ sau đây :

a) Nồng độ phân số mol N_i. Nồng độ phân số *mol* N_i (còn được gọi là phần mol) của cấu tử i là tỉ số giữa số mol n_i của nó và tổng số mol $(\sum n_i)$ của các cấu tử trong dung dịch,

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \qquad (34.1)$$

Ta có : $$\sum N_i = N_1 + N_2 + ... = \frac{n_1}{\Sigma} + \frac{n_2}{\sum n_i} + ... = \frac{\sum n_i}{\sum n_i} = 1$$

và : $$\sum dN_i = 0.$$

Đối với dung dịch gồm hai cấu tử 1 và 2 (cấu tử 1 thường chỉ dung môi, còn cấu tử 2 – chất tan) ta có :

$$N_1 + N_2 = 1,\ N_1 = 1 - N_2 \text{ và } dN_1 = -dN_2$$

Một *mol* dung dịch là lượng dung dịch có tổng số *mol* của các cấu tử bằng $1\left(\sum n_i = 1\right)$, mặt khác $\sum N_i = 1$, nên đối với một mol dung dịch ta có $\sum n_i = \sum N_i = 1$.

Đối với dung dịch người ta đưa ra khái niệm khối lượng phân tử trung bình được xác định theo công thức :

$$\overline{M} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \ldots}{\sum n_i} = \frac{n_1}{\sum n_i} M_1 + \frac{n_2}{\sum n_i} M_2 + \ldots = N_1 M_1 + N_2 M_2 + \ldots \qquad (34.2)$$

b) Nồng độ phần trăm theo khối lượng của cấu tử i trong dung dịch được định nghĩa bởi biểu thức :

$$P_i = \frac{g_i}{\Sigma g_i} 100 = \frac{g_i}{G} 100 \qquad (34.3)$$

c) Nồng độ phần trăm theo thể tích của cấu tử i trong dung dịch được định nghĩa bởi biểu thức :

$$\varphi_i = \frac{V_i}{\Sigma V_i} 100 = \frac{V_i}{V} 100 \qquad (34.4)$$

d) Nồng độ mol/lit là số mol chất tan i trong một lít dung dịch :

$$C_i = \frac{n_i}{V} \qquad (34.5)$$

Trong trường hợp dung dịch vô cùng loãng, thì $N_1 \approx 1$, $V = n_1 \overline{V}_{01}$, với $\overline{V}_{01}$ là thể tích *mol* của dung môi nguyên chất, nên ta có :

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i}{n_1 \overline{V}_{01}} = \frac{N_i}{\overline{V}_{01}} \qquad (34.6)$$

e) Nồng độ molan là số *mol* của cấu tử i trong 1000 *gam* dung môi :

$$m_i = \frac{n_i}{g_1} 1000 = \frac{n_i . 1000}{n_1 M_1} = \frac{N_i . 1000}{N_1 . M_1} \qquad (34.7)$$

Ví dụ 1. Tìm tương quan giữa các loại nồng độ C_2, N_2, m_2 trong dung dịch gồm hai cấu tử mà trong thể tích V chứa $n_1 mol$ dung môi có khối lượng phân tử M_1 và n_2 *mol* chất tan có khối lượng phân tử M_2. Cho biết d (g/cm^3) là khối lượng riêng của dung dịch.

Giải. Tương quan giữa nồng độ C_2 *(mol/l)* và nồng độ phân số $molN_2$ như sau :

$$C_2 = \frac{n_2}{V} = \frac{n_2 . d . 1000}{g_1 + g_2} = \frac{1000 d . n_2}{n_1 M_1 + n_2 M_2} = \frac{1000 d . N_2}{M_1 + N_2 (M_2 - M_1)} \qquad (34.8)$$

Tương quan giữa nồng độ molan m_2 và nồng độ phân số *mol* N_2 như sau :

$$m_2 = \frac{n_2.1000}{g_1} = \frac{1000n_2}{n_1M_1} = \frac{1000N_2}{(1-N_2)M_1} \tag{34.9}$$

§35. ĐẠI LƯỢNG MOL RIÊNG PHẦN

1. Khái niệm và định nghĩa

Như trên đã nói, khác với các hệ nhiệt động khác, dung dịch là một hệ có biến số riêng đặc trưng là nồng độ. Vì vậy, mỗi thông số khuyếch độ X nào đó của dung dịch (ví dụ thể tích V, nội năng U, entropi S...) không chỉ phụ thuộc vào các thông số đặc trưng cho trạng thái nhiệt động của dung dịch, mà còn phụ thuộc vào thành phần (nồng độ) của dung dịch. Nếu thành phần của dung dịch không đổi thì các đại lượng khuếch độ sẽ tỉ lệ thuận với khối lượng dung dịch. Trong trường hợp chung, các thông số khuyếch độ là một hàm của nhiệt độ T, áp suất P và số *mol* n_i của các cấu tử tạo thành dung dịch :

$$X = X(T, P, n_1, n_2, \ldots n_i). \tag{35.1}$$

Trong đó $X = U, H, F, G, V, S, C_p, C_v$.

Đại lượng khuyếch độ X là hàm trạng thái của một hệ nhiệt động nên dX là vi phân toàn phần.

Từ biểu thức (35.1), ta có :

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P,n_j} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T,n_j} dP + \sum \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} dn_i \tag{35.2}$$

Khi T, P = const, ta có :

$$dX = \sum \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{i\neq j}} dn_i \tag{35.3}$$

Đặt :

$$\overline{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \tag{35.4}$$

Đại lượng $\overline{X}_i$ được gọi là đại lượng *mol* riêng phần của cấu tử i. Như vậy, đại lượng *mol* riêng phần $\overline{X}_i$ của cấu tử i là đạo hàm của một trong những thông số khuyếch độ X của hệ, lấy theo biến thiên số *mol* của cấu tử i, khi nhiệt độ, áp suất và số *mol* của các cấu tử khác không đổi.

Chữ "riêng phần" có nghĩa là đại lượng đó đặc trưng cho tính chất của cấu tử i trong dung dịch, chứ không phải toàn bộ dung dịch. Vì vậy, nói đại lượng *mol* riêng phần của dung dịch là không có nghĩa.

X_i gọi là đại lượng mol riêng phần vì nó đặc trưng cho một *mol* cấu tử i. Như đã biết, hoá thế của cấu tử *i* được định nghĩa theo biểu thức :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}$$

Mặt khác, ta có $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = \overline{G}_i$, trong đó $\overline{G}_i$ là thế đẳng áp *mol* riêng phần của cấu tử i. Do đó, ta có :

$$\mu_i = \overline{G}_i \tag{35.5}$$

nghĩa là hoá thế μ_i của cấu tử *i* là đại lượng *mol* riêng phần của thế đẳng áp của cấu tử đó.

2. Ý nghĩa vật lí của đại lượng mol riêng phần

Có thể coi giá trị của đại lượng mol riêng phần X_i là biến thiên của thông số khuyếch độ tương ứng X của hệ, khi thêm vào (hoặc lấy đi) một mol cấu tử *i* trong một lượng vô cùng lớn của dung dịch ở nhiệt độ *T* và áp suất *P* không đổi. Cũng có thể coi đại lượng *mol* riêng phần $\overline{X}_i$ là biến thiên của đại lượng khuyếch độ X tương ứng, khi thêm một lượng vô cùng nhỏ cấu tử *i* vào một lượng hữu hạn dung dịch có thành phần xác định ở nhiệt độ và áp suất không đổi, và được quy về 1 *mol* của cấu tử *i*.

Điều kiện một lượng vô cùng lớn dung dịch trong trường hợp thứ nhất, hoặc một lượng vô cùng nhỏ của cấu tử *i* trong trường hợp thứ hai, có ý nghĩa là sự thêm hoặc bớt cấu tử *i* không làm thay đổi nồng độ dung dịch, nghĩa là không làm thay đổi tương tác giữa các phân tử trong dung dịch.

Như vậy, đại lượng mol riêng phần là phần đóng góp của một mol cấu tử *i* vào đại lượng khuyếch độ *X* của dung dịch ở trạng thái cho sẵn (áp suất, nhiệt độ và nồng độ không đổi). Theo ý nghĩa đó ta có thể viết :

$$X = \sum n_i \overline{X}_i \tag{35.6}$$

Trong đó, n_i là số mol của cấu tử *i* trong dung dịch, *X* là đại lượng khuyếch độ của dung dịch và $\overline{X}_i$ là đại lượng *mol* riêng phần tương ứng của cấu tử *i*.

Phương trình (35.6) sẽ được chứng minh ở phần sau.

3. Các tính chất của đại lượng mol riêng phần

a) Đại lượng mol riêng phần là đại lượng cường độ. Ví dụ hoá thế là đại lượng *mol* riêng phần. Như đã chứng minh, theo hệ thức (20.20) (chương IV) ta có :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = \overline{G}_i(T, P, C_i) \qquad (20.20)$$

nghĩa là thế đẳng áp mol riêng phần chỉ phụ thuộc T, P và nồng độ C_i, chứ không phụ thuộc khối lượng tuyệt đối của cấu tử *i* trong hỗn hợp. Các đại lượng *mol* riêng phần khác cũng có tính chất tương tự, nghĩa là giá trị của nó chỉ phụ thuộc thành phần chứ không phụ thuộc khối lượng của các cấu tử trong hỗn hợp. Nói cách khác, đại lượng *mol* riêng phần là đại lượng cường độ, không có tính chất cộng tính.

b) So sánh đại lượng mol và đại lượng mol riêng phần. Trong nhiệt động học dung dịch, đại lượng *mol* riêng phần đóng vai trò tương tự đại lượng *mol* đối với chất nguyên chất. Ta có thể chứng minh điều này như sau :

Gọi *y* và *x* là hai tính chất của chất nguyên chất liên hệ với nhau bởi phương trình :

$$y = \frac{\partial X}{\partial x} \qquad (35.7)$$

trong đó *X* là đại lượng khuyếch độ bất kì.

Kết hợp hệ thức (35.4) và (35.7) ta có thể viết :

$$\overline{y}_i = \frac{\partial y}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right) = \frac{\partial \overline{X}_i}{\partial x} \qquad (35.8)$$

So sánh hai hệ thức (35.7) và (35.8) ta có nhận xét chúng có dạng giống nhau. Nói cách khác, đối với cấu tử *i* trong dung dịch có thể viết các hệ thức tương tự như đối với chất tinh khiết, chỉ khác là thay cho các đại lượng mol ta phải viết các đại lượng mol riêng phần tương ứng.

Ví dụ, các hệ thức :

$$(\partial G/\partial T)_p = -S \qquad (19.26)$$

$$(\partial G/\partial P)_T = V \ (19.27) \ ; \ (\partial \ln f/\partial P)_T = V/RT \qquad (24.36)$$

khi áp dụng vào dung dịch phải viết dưới dạng :

$$\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial T}\right)_{P,n_j} = -\overline{S}_i \qquad (35.9)$$

$$\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial P}\right)_{T,n_j} = \overline{V}_i \qquad (35.10)$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T,n_j} = \frac{\overline{V}_i}{RT} \qquad (35.11)$$

Cần lưu ý rằng sự tương tự ở đây chỉ là hình thức, còn về ý nghĩa vật lí thì đại lượng *mol* riêng phần biểu thị sự biến đổi tính chất của dung dịch, vì thế nó không có ý nghĩa

như các đại lượng mol tương ứng đối với chất nguyên chất. Chẳng hạn, thể tích mol riêng phần của một cấu tử trong dung dịch có thể nhận giá trị âm hoặc dương, trong khi đó thể tích mol của chất nguyên chất chỉ có thể là số dương.

c) Đại lượng mol biểu kiến. Đối với dung dịch hai cấu tử, và đặc biệt đối với chất tan, bên cạnh khái niệm đại lượng mol riêng phần người ta còn dùng khái niệm đại lượng mol biểu kiến, được định nghĩa như sau :

$$\overline{X}_{bk,2} = \frac{X - n_1 \overline{X}_{01}}{n_2} \tag{35.12}$$

($\overline{X}_{01}$ là đại lượng *mol* tương ứng của dung môi tinh khiết)

Quan hệ giữa đại lượng mol biểu kiến $\overline{X}_{bk,i}$ và đại lượng mol riêng phần $\overline{X}_i$ cũng giống như quan hệ giữa biến thiên hữu hạn và đạo hàm, ví dụ quan hệ giữa nhiệt dung trung bình và nhiệt dung thực. Vì vậy hai đại lượng này có ý nghĩa vật lí gần giống nhau.

4. Các phương trình cơ bản đối với đại lượng mol riêng phần

a) Phương trình Gibbs – Duhem thứ nhất. Ở nhiệt độ và áp suất không đổi, ta có :

$$(dX)_{T,P} = \left(\frac{\partial X}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_{j\neq 1}} dn_1 + \left(\frac{\partial X}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_{j\neq 2}} dn_2 + \ldots$$

$$= \overline{X}_1 dn_1 + \overline{X}_2 dn_2 + \ldots = \sum_i \overline{X}_i dn_i \tag{35.13}$$

Trong trường hợp tổng quát đại lượng $\overline{X}_i$ phụ thuộc vào thành phần dung dịch, vì vậy việc lấy tích phân trên là rất khó. Trong trường hợp đặc biệt, khi thành phần của dung dịch không đổi, nghĩa là nếu đảm bảo điều kiện $dn_1 : dn_2 : \ldots = n_1 : n_2 : \ldots$ thì đại lượng *mol* riêng phần $\overline{X}_i$ sẽ không đổi. Khi đó việc lấy tích phân phương trình (35.13) đưa đến kết quả :

$$X = \sum_i \overline{X}_i n_i + const$$

Khi $n_i = 0$ thì $X = 0$ nên const = 0. Vì vậy ta có :

$$X = \sum_i n_i \overline{X}_i \tag{35.14}$$

Phương trình (35.14) được gọi là phương trình Gibbs – Duhem thứ nhất

b) Phương trình Gibbs – Duhem thứ hai. Trong trường hợp tổng quát, khi thành phần của dung dịch thay đổi thì cả n_i và $\overline{X}_i$ đều là biến số. Vì vậy, lấy vi phân phương trình (35.14), ta được :

$$dX = \sum_i n_i d\overline{X}_i + \sum_i \overline{X}_i dn_i \tag{35.15}$$

So sánh hai phương trình (35.15) và (35.13) ta rút ra :

$$\sum n_i d\overline{X}_i = 0 \tag{35.16}$$

Đó là phương trình Gibbs–Duhem thứ hai. Nếu dung dịch gồm hai cấu tử, ta có :

$$n_1 d\overline{X}_1 + n_2 d\overline{X}_2 = 0 \tag{35.17}$$

Chia cả hai vế của phương trình trên cho $n_1 + n_2$ ta được :

$$N_1 d\overline{X}_1 + N_2 d\overline{X}_2 = 0 \tag{35.18}$$

Phương trình (35.18) là một dạng của phương trình Gibbs–Duhem.

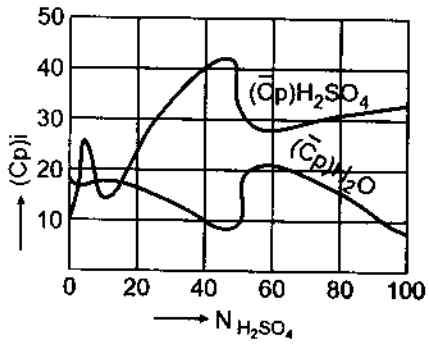
Nếu chia phương trình (36.18) cho dN_2, ta nhận được dạng mới :

$$N_1 \frac{d\overline{X}_1}{dN_2} + N_2 \frac{d\overline{X}_2}{dN_2} = 0 \tag{35.19}$$

hoặc

$$\frac{d\overline{X}_1}{dN_2} : \frac{d\overline{X}_2}{dN_2} = -\frac{N_2}{N_1} \tag{35.20}$$

Từ phương trình (35.20) ta có nhận xét.



Hình 35.1.
Nhiệt dung mol riêng phần của H_2O và H_2SO_4 trong dung dịch axit sunfuric

1. Các đạo hàm $d\overline{X}_1 / dN_2$ và $d\overline{X}_2 / dN_2$ bao giờ cũng trái dấu nhau.

2. Khi $N_1 = N_2 = 0{,}5$ thì $d\overline{X}_1 / dN_2 = -d\overline{X}_2 / dN_2$ nghĩa là độ dốc của các đường $\overline{X}_1 - N_2$ và $\overline{X}_2 - N_2$ chỉ khác nhau về dấu.

3. Nếu đường biểu diễn $\overline{X}_1 - N_2$ đi qua cực đại thì đường biểu diễn $\overline{X}_2 - N_2$ đi qua cực tiểu và ngược lại.

Các kết luận này được minh hoạ trên hình 35.1 biểu diễn sự phụ thuộc của nhiệt dung *mol* riêng phần của H_2O và H_2SO_4 vào phân số *mol* H_2SO_4 trong dung dịch axit sunfuric.

Áp dụng phương trình (35.17) đối với thế đẳng áp mol riêng phần tức hoá thế, $\overline{G}_i = \mu_i$ ta có :

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \tag{35.21}$$

hoặc :

$$d\mu_1 = -\frac{n_2}{n_1} d\mu_2 = -\frac{N_2}{N_1} d\mu_2 \tag{35.22}$$

Nếu áp dụng hệ thức (35.22) đối với pha hơi nằm cân bằng với dung dịch ta được các hệ thức sau đây. Vì hoá thế của một cấu tử trong pha hơi cũng như trong dung dịch được biểu diễn qua hoạt áp :

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln f_i, \tag{35.23}$$

do đó ứng với hệ thức (35.22) ta có :

$$dlnf_1 = -\frac{N_2}{N_1} dlnf_2 \tag{35.24}$$

Đây cũng là một dạng của phương trình Gibbs–Duhem. Nếu hơi nằm cân bằng với dung dịch có thể xem là hỗn hợp khí lí tưởng thì hoạt áp có thể thay bằng áp suất, khi đó ta có :

$$dlnp_1 = -\frac{N_2}{N_1} dlnp_2 \tag{35.25}$$

Hệ thức (35.25) được gọi là phương trình Duhem–Margules. Các phương trình nêu ra ở đây có nhiều ứng dụng trong việc khảo sát dung dịch.

5. Các phương pháp xác định đại lượng mol riêng phần

a) Phương pháp đồ thị (phương pháp các đoạn cắt)

Gọi X là một tính chất khuyếch độ của dung dịch. Nếu dung dịch gồm n_1 *mol* dung môi và n_2 *mol* chất tan thì ta sẽ có đại lượng mol tương ứng :

$$\overline{X} = \frac{X}{n_1 + n_2} \tag{35.26}$$

Ở P, T = const, $\overline{X}$ phụ thuộc thành phần dung dịch, đường biểu diễn sự phụ thuộc của $\overline{X}$ vào phân số *mol* N_2 được vẽ trên hình 35.2.

Để cụ thể, hình 35.2 biểu diễn sự phụ thuộc của thể tích 1*mol* dung dịch rượu metylic vào phân số mol của rượu. Nếu tại điểm 0 ứng với thành phần dung dịch xác định ta kẻ một đường tiếp tuyến cắt trục tung tại b ứng với $N_2 = 0$ và b' ứng với $N_2 = 1$ thì có thể chứng minh rằng các đoạn cắt :

$$ab = \overline{X}_1 \tag{35.27}$$

và

$$a'b' = \overline{X}_2 \tag{35.28}$$

trong đó $\overline{X}_1$ và $\overline{X}_2$ là đại lượng *mol* riêng phần của dung môi và chất tan.

Thực vậy, theo hệ thức (35.26). $\overline{X}$ là một hàm của X và thành phần dung dịch. Vì dung dịch gồm 2 cấu tử, nên thành phần của nó có thể thay đổi bằng cách giữ nguyên n_2 mà chỉ thay đổi n_1. Do đó lấy vi phân (35.26) khi n_2 = const ta được :

$$d\overline{X} = \frac{dX}{(n_1 + n_2)} - X\frac{dn_1}{(n_1 + n_2)^2} \tag{35.29}$$

Vì :

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

do đó, khi n_2 = const ta có :

$$dN_2 = -\frac{n_2 dn_1}{(n_1+n_2)^2} \tag{35.30}$$

Chia (35.29) cho (35.30) ta được :

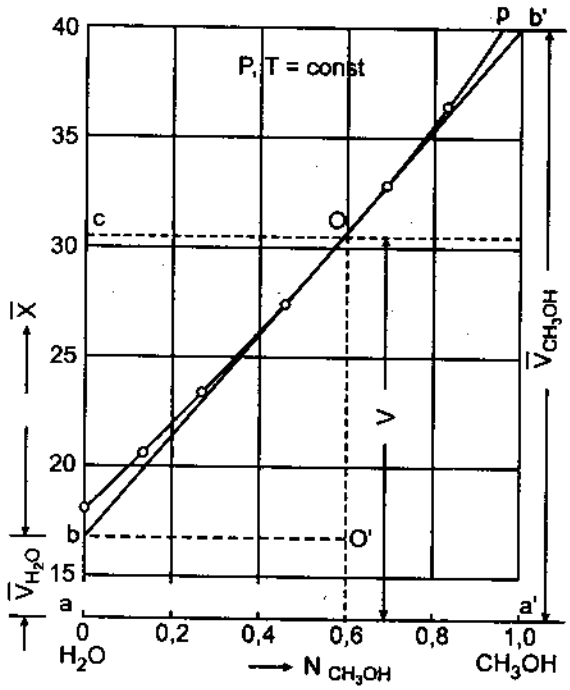
$$\frac{d\overline{X}}{dN_2} = -\frac{dX}{dn_1}\cdot\frac{n_1+n_2}{n_2} + \frac{X}{n_2} \tag{35.31}$$

Nhân 2 vế của (35.31) cho $N_2 = n_2/(n_1+n_2)$ ta được :

$$N_2\frac{d\overline{X}}{dN_2} = -\frac{dX}{dn_1} + \frac{X}{n_1+n_2} \tag{35.32}$$

Vì $(dX/dn_1)_{T,P,N_2} = \overline{X}_1$ và $X/(n_1+n_2) = \overline{X}$, do đó (35.32) trở thành :

$$\overline{X}_1 = \overline{X} - N_2\frac{d\overline{X}}{dN_2} \tag{35.33}$$



Hình 35.2

Xác định đại lượng *mol* riêng phần bằng phương pháp đồ thị (phương pháp các đoạn cắt).

Mặt khác, theo hình 35.2 ta có :

$$ab = ac - bc = \overline{X} - bc \tag{35.34}$$

Đối với tam giác Ocb ta có :

$$bc = OC\ tg(\widehat{cob}) = N_2\frac{d\overline{X}}{dN_2} \tag{35.35}$$

do đó : $ab = \overline{X} - N_2\frac{d\overline{X}}{dN_2}$ (35.36)

So sánh hai hệ thức (35.36) và (35.33) ta thu được hệ thức (35.27) là điều cần chứng minh. Tương tự như vậy, ta có thể chứng minh được hệ thức (35.28).

Phương pháp đồ thị thường được dùng để xác định đồng thời cả hai đại lượng $\overline{X}_1$ và $\overline{X}_2$ đối với dung dịch hai cấu tử hoà tan không hạn chế vào nhau.

b) Phương pháp giải tích. Phương pháp giải tích là phương pháp tính toán dựa vào các phương trình gắn liền đại lượng *mol* riêng phần với các số liệu thực nghiệm. Sau đây ta nêu một vài ví dụ.

Ví dụ 1. Dung dịch nước của rượu metylic chứa 60% CH_3OH về khối lượng, có khối lượng riêng là 0,8946g/ml. Cho biết $\overline{V}_{H_2O}$ = 168*ml/mol*-hãy tính $\overline{V}_{CH_3OH}$.

Giải : Gọi n_1 là số *mol* H_2O trong 1*mol* dung dịch ta có :

$$\frac{n_1.18}{(1-n_1)32}=\frac{40}{60} \text{ suy ra } n_1 = 0,5424 ;\ n_2 = 0,4576.$$

Vậy thể tích của 1 *mol* dung dịch bằng :

$$\overline{V}=\frac{0,5424.18+0,4576.32}{0,8946}=27,3ml/mol$$

Áp dụng hệ thức (35.14) đối với 1 *mol* dung dịch ta có :

$$27,3 = 16,8\ .\ 0,5424 + \overline{V}_{CH_3OH}\ .\ 0,4576$$

$$\overline{V}_{CH_3OH} = 39,8ml/mol$$

Đối chiếu với hình 35.2 ta thấy kết quả khá phù hợp.

Ví dụ 2. Thể tích của dung dịch NaCl trong 1000g nước ứng với $n_1=\frac{1000}{18}=55,51mol$ được cho bởi phương trình thực nghiệm sau đây :

$$V=55,51\overline{V}_{01}+16,4n_2+2,5n_2^2-1,2n_2^3$$

Hãy tìm thể tích mol riêng phần và biểu kiến của NaCl ứng với nồng độ NaCl $n_2 = 0,5$.

Giải. Theo hệ thức (35.4) ta có :

$$\overline{V}_2 = 16,4 + 5n_2 - 3,6n_2^2$$

Đối với $m = n_2 = 0,5$ ta có $\overline{V}_2 = 18,0$.

Thay $\overline{V}_{01} = 18ml/mol$ và $n_2 = 0,5$ vào biểu thức của V ta tính được $V = 1008,975$, do đó dựa vào biểu thức (35.12) ta tính được :

$$\overline{V}_{bk,2}=\frac{1008,975-1000}{0,5}=17,95$$

§36. DUNG DỊCH LÍ TƯỞNG VÀ DUNG DỊCH THỰC

1. Khái niệm về dung dịch lí tưởng

Dung dịch được tạo thành bởi các chất có tính chất gần giống nhau được gọi là dung dịch lí tưởng. Theo quan điểm vĩ mô, dung dịch lí tưởng là dung dịch mà hệ số hoạt độ của các cấu tử bằng 1 (xem mục hoạt độ). Theo quan điểm vi mô, dung dịch lí tưởng là dung dịch trong đó tương tác giữa phần tử cùng loại và khác loại là như nhau. Nói một cách chặt chẽ thì chỉ có hỗn hợp của các đồng phân quang học và hỗn hợp của các chất có thành phần đồng vị khác nhau mới có thể xem là dung dịch lí tưởng, còn

các dung dịch khác đều ít nhiều không lí tưởng. Tuy vậy, trong thực tế nhiều dung dịch thực sự gần lí tưởng, và vì tính đơn giản của các quy luật nhận được đối với dung dịch lí tưởng, nên việc khảo sát dung dịch lí tưởng có một ý nghĩa quan trọng.

Sự sai lệch của các dung dịch thực so với dung dịch lí tưởng được tính đến nhờ các phương pháp khác nhau, ví dụ phương pháp hoạt độ.

Cần lưu ý rằng khái niệm *"lí tưởng"* trong dung dịch lí tưởng và trong khí lí tưởng là khác nhau. Khí lí tưởng là khí mà tương tác giữa các phân tử bằng không, còn dung dịch lí tưởng là dung dịch mà sự tương tác đó bằng nhau giữa các tiểu phân cùng loại và khác loại. Như vậy không phải chỉ có hỗn hợp khí lí tưởng mới là dung dịch lí tưởng, mà hỗn hợp một số khí thực có tính chất gần nhau, ví dụ hỗn hợp các chất có thành phần đồng vị khác nhau cũng là dung dịch lí tưởng. Mọi khí thực ở áp suất thấp đều có thể coi là lí tưởng, trong khi đó đối với dung dịch thực ở nồng độ vô cùng loãng thì không phải bao giờ cũng là lí tưởng (vùng tuân theo định luật Henry, xem hình 40.1).

Về mặt lịch sử, khái niệm dung dịch lí tưởng được hình thành khi nghiên cứu các dung dịch lỏng các chất hữu cơ trong thế kỉ trước, khi người ta phát hiện ra nhiều hiệu ứng mà về mặt nhiệt động học chỉ có thể giải thích nếu chấp nhận hoá thế của các cấu tử trong dung dịch phụ thuộc vào thành phần dung dịch giống như đối với hỗn hợp khí lí tưởng, nghĩa là :

$$\mu_i = \mu_{o,i}(T,P) + RT\,ln\,N_i \qquad (36.1)$$

Những dung dịch tuân theo phương trình (36.1) ở mọi nồng độ được gọi là dung dịch lí tưởng. Ngoài ra sự trộn lẫn để hình thành dung dịch lí tưởng không làm thay đổi thể tích chung và năng lượng của hệ.

$$\Delta V_{tr.l} = 0,\ \Delta U_{tr.l} = 0,\ \Delta H_{tr.l} = 0 \qquad (36.2)$$

2. Hỗn hợp các khí lí tưởng

Hỗn hợp các khí lí tưởng là một trường hợp của dung dịch lí tưởng. Đối với mỗi cấu tử trong hỗn hợp khí lí tưởng đều có thể viết phương trình trạng thái :

$$P_i = n_i \frac{RT}{V} \qquad (36.3)$$

trong đó P_i – áp suất riêng của cấu tử i. Áp suất chung là

$$P = \Sigma P_i = \Sigma n_i \frac{RT}{V}$$

hoặc : $$PV = \Sigma n_i RT = nRT$$

Vì RT/V = P/Σn_i, do đó từ hệ thức (36.3) ta có :

$$P_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i} P = N_i P \qquad (36.4)$$

Nội năng và entanpi. Nội năng khí lí tưởng không phụ thuộc thể tích, $(\partial U/\partial V)_t = 0$, nghĩa là không phụ thuộc vào sự có mặt của các cấu tử khác, do đó ta có thể viết :

$$U = \Sigma n_i \overline{U}_i = \Sigma n_i \overline{U}_i^o \qquad (36.5)$$

và : $$\Delta U = \Sigma n_i \overline{U}_i - \Sigma n_i \overline{U}_i^o = 0 \qquad (36.6)$$

trong đó $\overline{U}_i$ – nội năng *mol* riêng phần của cấu tử i trong hỗn hợp, còn $\overline{U}_i^o$ – nội năng *mol* của cấu tử tinh khiết. Nói cách khác, sự trộn lẫn không làm thay đổi nội năng của hệ (hệ thức 36.2).

Đối với entanpi ta cũng có các hệ thức tương tự :

$$H = \Sigma n_i \overline{H}_i = \Sigma n_i \overline{H}_i^o \qquad (36.7)$$

và $$\Delta H = \Sigma n_i \overline{H}_i - \Sigma n_i \overline{H}_i^o = 0 \qquad (36.8)$$

Entropi : Entropi của hỗn hợp khí lí tưởng bằng tổng entropi $n_i \overline{S}_i$ của các cấu tử, khi mỗi cấu tử đều chiếm thể tích chung V của hỗn hợp. Theo hệ thức (16.4) ta có :

$$\overline{S}_i = \overline{S}_{o,i}\ (V = 1\ ;T = 0) + \int_o^T \frac{C_v}{T} dT + R\ln V = \overline{S}_i(T) + R\ln V \qquad (36.9)$$

Do đó theo hệ thức (35.14), đối với entropi của hỗn hợp ta có :

$$S_{(h.hợp)} = \Sigma n_i \overline{S}_i = \Sigma n_i \left[\overline{S}_i(T) + R\ln V\right] \qquad (36.10)$$

Trước khi trộn lẫn, mỗi cấu tử chiếm thể tích riêng biệt V_i nên entropi của 1 *mol* cấu tử *i* tinh khiết là :

$$S_i^o = \overline{S}_i(T) + R\ln V_i \qquad (36.11)$$

Tổng entropi của các cấu tử riêng biệt là :

$$\Sigma n_i \overline{S}_i^o = \Sigma n_i \left[\overline{S}_i(T) + R\ln V_i\right] \qquad (36.12)$$

Biến thiên entropi của quá trình trộn lẫn bằng hiệu số của hai hệ thức (36.10) và (36.12) :

$$\Delta S_{tr.l} = S_{h.hợp} - \Sigma n_i \overline{S}_i^o = \Sigma n_i R\ln \frac{V}{V_i} \qquad (36.13)$$

Vì ở T, P = const ta có :

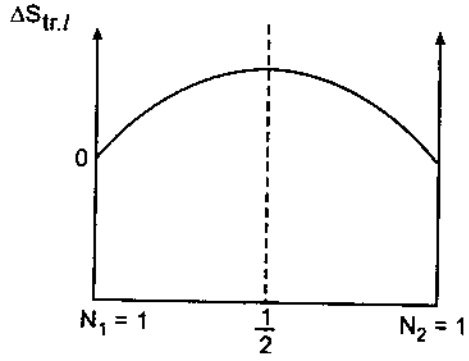
$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{\Sigma n_i} = N_i, \mathrm{N_i} \le 1 \qquad (36.14)$$

Do đó :

$$\Delta S_{tr.l} = -\Sigma n_i R\ln N_i > 0 \qquad (36.15)$$

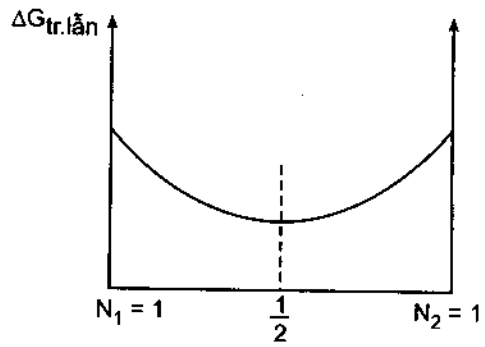
Ý nghĩa của hệ thức (36.10) là entropi của hỗn hợp khí lí tưởng có thể tính theo quy tắc cộng trong điều kiện xem mỗi cấu tử đều chiếm thể tích chung V. Vì lúc đầu mỗi cấu tử chiếm thể tích $V_i < V$, nên sự hình thành dung dịch lí tưởng kèm theo sự tăng entropi một đại lượng bằng $\Delta S_{tr.lẫn}$ (hệ thức 36.13). Theo hệ thức (36.15) nếu số mol trong hệ không thay đổi thì entropi trộn lẫn là một hàm của thành phần dung dịch.

Trên hình (36.1) biểu diễn sự phụ thuộc của $\Delta S_{tr.l}$ vào thành phần mol của dung dịch lí tưởng hai cấu tử.



Hình 36.1

Entropi trộn lẫn của dung dịch lí tưởng.



Hình 36.2

Năng lượng tự do trộn lẫn của dung dịch lí tưởng.

Trong thực tế người ta thường tính entropi không qua thể tích, mà qua áp suất chung P và thành phần *mol* N_i.

Nếu kí hiệu $\overline{S}_i^o(P, T)$ là entropi của 1 mol cấu tử i tinh khiết ở áp suất P và nhiệt độ T, ta sẽ có :

$$\overline{S}_i^o(P,T) = \overline{S}_{o,i}(T=0,P) + \int_o^T \frac{C_p}{T}dT = \overline{S}_{o,i}^o \ (\mathrm{T}=0,\ \mathrm{P}=1) + \int_o^T \frac{C_p}{T}dT - R\ln P \quad (36.16)$$

Nếu trước khi trộn lẫn, mỗi cấu tử đều có áp suất P như nhau, còn sau khi trộn lẫn áp suất chung vẫn là P, nhưng áp suất riêng là P_i, ta có :

$$S_{\text{h.hợp}} = \Sigma n_i \overline{S}_i^o(P,T) + \Delta S_{tr.l} = \Sigma n_i \overline{S}_i^o(P,T) - \Sigma n_i R \ln N_i =$$

$$= \Sigma n_i \left[\overline{S}_i^o(P=1,T) - R\ln P - R\ln N_i\right] = \Sigma n_i \left[\overline{S}_i^o(P=1,T) - R\ln P_i\right] \quad (36.17)$$

(Vì theo (36.4) $P_i = N_i P$)

Mặt khác theo (35.14) $S_{\text{h.hợp}} = \Sigma n_i \overline{S}_i$, do đó ta có :

$$\overline{S}_i = \overline{S}_i^o\ (P=1,T) - R\ln P_i \quad (36.18)$$

hoặc :

$$\overline{S}_i = \overline{S}_i^o(P,T) - R\ln N_i \quad (36.19)$$

Thế đẳng áp.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (36.20)$$

Đối với dung dịch lí tưởng $\Delta H_{\text{tr.lẫn}} = 0$, do đó ứng với hệ thức (36.15) ta có :

$$\Delta G_{\text{tr.lẫn}} = -T\Delta S_{\text{tr.lẫn}} = RT\ \Sigma n_i \ln N_i < 0 \quad (36.21)$$

Như vậy, sự hình thành dung dịch kèm theo sự giảm thế đẳng áp và $\Delta G_{\text{tr.lẫn}}$ là một hàm của thành phần dung dịch mà đường biểu diễn đối với dung dịch hai cấu tử được trình bày trên hình 36.2.

Hoá thế. Từ biểu thức thế đẳng áp của dung dịch :

$$G_{\text{h.hợp}} = \Sigma n_i \overline{G}_i = \Sigma n_i \overline{H}_i^o - T\Sigma n_i \overline{S}_i \tag{36.22}$$

Nếu lấy đạo hàm của G theo n_i ta được :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_{h,h}}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = \overline{H}_i^o - T\overline{S}_i$$

Thay giá trị của $\overline{S}_i$ từ biểu thức (36.18) hoặc (36.19) ta được :

$$\mu_i = \overline{H}_i^o - T\overline{S}_i^o(P=1,T) + RT\ln P_i = \overline{G}_i^o(P=1,T) + RT\ln P_i \tag{36.23}$$

hoặc : $$\mu_i = \overline{H}_i^o - T\overline{S}_i^o(P,T) + RT\ln N_i = \overline{G}_i^o(P,T) + RT\ln N_i \tag{36.24}$$

Đó chính là hệ thức (36.1) đã nói tới ở trên.

3. Dung dịch lỏng lí tưởng. Định luật Raoult

Đối với hỗn hợp hai cấu tử các chất hữu cơ có bản chất hoá học gần giống nhau, thực nghiệm cho thấy áp suất riêng của cấu tử i trong pha hơi liên hệ với thành phần *mol* của cấu tử đó trong pha lỏng bởi hệ thức :

$$P_i = P_i^o N_i \tag{36.25}$$

Trong đó P_i^o – áp suất hơi bão hoà của cấu tử i tinh khiết ở cùng nhiệt độ.

Đối với dung dịch hai cấu tử ta có :

$$N_1 = 1 - N_2$$

$$P_1 = P_1^o N_1 = P_1^o(1 - N_2)$$

$$\frac{P_1^o - P_1}{P_1^o} = \frac{\Delta P_1}{P_1^o} = N_2 \tag{36.26}$$

có nghĩa là độ *giảm tương đối của áp suất hơi bão hoà của dung môi bằng phân số mol chất tan trong pha lỏng.* Chính ở dạng này, Raoult đã phát biểu định luật của mình (1886) khi nghiên cứu áp suất hơi bão hoà của dung dịch chứa chất tan không bay hơi.

Nếu cả hai cấu tử đều là chất lỏng bay hơi thì định luật Raoult có thể viết dưới dạng (36.25), hệ thức này chỉ đúng khi dung dịch là lí tưởng và pha hơi là hỗn hợp các khí lí tưởng.

Trong trường hợp tổng quát (dung dịch lí tưởng, pha hơi có thể là lí tưởng hoặc không lí tưởng) thì định luật Raoult có thể chứng minh như sau :

Trong cân bằng lỏng -- hơi, hoá thế μ_i của cấu tử *i trong* hai pha phải bằng nhau :

$$\mu_{i(l)} = \mu_{i(h)} \tag{36.27}$$

Đối với pha lỏng, áp dụng hệ thức (36.24), trong đó thay $\overline{G}_i^o(P,T) = \mu_i^o(l)$ ta có :

$$\mu_{i(l)} = \mu_{i(l)}^o + RT \ln N_i \qquad (36.28)$$

Đối với pha hơi, nếu hệ không phải là lí tưởng thì áp suất P_i phải được thay bằng hoạt áp, khi đó áp dụng hệ thức (36.23) ta có :

$$\mu_{i(h)} = \mu_{i(h)}^o + RT \ln f_i \qquad (36.29)$$

Từ ba hệ thức trên suy ra :

$$RT \ln f_i = RT \ln N_i + \mu_{i(l)}^o - \mu_{i(h)}^o \qquad (36.30)$$

Hệ thức (36.30) cũng phải đúng với cấu tử i tinh khiết, khi đó thay $f_i = f_i^o$ và $N_i = 1$ ta được :

$$RT \ln f_i^o = \mu_{i(l)}^o - \mu_{i(h)}^o \qquad (36.31)$$

Kết hợp 2 hệ thức (36.30) và (36.31) ta được :

$$RT \ln f_i = RT \ln f_i^o + RT \ln N_i$$

hoặc

$$f_i = f_i^o N_i \qquad (36.32)$$

Hệ thức (36.32) được gọi là *định luật Raoult khái quát.*

Dung dịch lí tưởng được định nghĩa là dung dịch tuân theo hệ thức (36.32) ở mọi nồng độ. Điều đó có nghĩa là nếu dung dịch chỉ tuân theo hệ thức (36.32) ở một giá trị nồng độ nào đó thì không phải là lí tưởng. Còn pha hơi bão hoà trên dung dịch không bắt buộc phải là khí lí tưởng. Tuy nhiên, trong thực tế ở áp suất không quá lớn, hoạt áp bằng áp suất, vì vậy hệ thức (36.32) biến thành hệ thức (36.25).

Hệ thức (36.32) cũng áp dụng được cho các hỗn hợp khí (dung dịch khí). Trong trường hợp này hệ thức (36.32) được gọi là *quy tắc hoạt áp*, trong đó N_i là phân số mol của khí *i* trong hỗn hợp. Đối với hỗn hợp khí lí tưởng, hệ thức (36.32) biến thành $P_i = PN_i$, trong đó P_i là áp suất riêng thay cho f_i, P là áp suất chung thay cho f_i^o.

Hỗn hợp khí tuân theo quy tắc hoạt áp (36.32) được gọi là hỗn hợp lí tưởng các khí. Như vậy hai khái niệm "hỗn hợp các khí lí tưởng" và "hỗn hợp lí tưởng các khí" là khác nhau. Hỗn hợp đầu tuân theo các hệ thức $P_i = PN_i$, $V_i = VN_i$, còn hỗn hợp sau tuân theo hệ thức (36.32). Một hỗn hợp khí nén ở áp suất cao không phải là hỗn hợp các khí lí tưởng nhưng có thể là hỗn hợp lí tưởng các khí nếu hệ thức (36.32) được tuân theo.

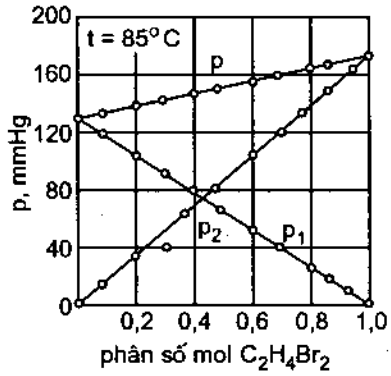
Sự phụ thuộc của áp suất hơi P_i của các cấu tử và áp suất hơi chung *P* của dung dịch lí tưởng hai cấu tử vào phân số *mol* N_2 trong pha lỏng được biểu diễn trên hình (36.3).

Theo (36.25) ta có :

$$P = P_1 + P_2 = P_1^o(1 - N_2) + P_2^o.N_2 = P_1^o - (P_1^o - P_2^o)N_2 \qquad (36.33)$$

nên các đường biểu diễn P_i và P phụ thuộc N_2 đều là đường thẳng.

Dung dịch đibrompropan và đibrometan (hình 36.3), benzen và toluen, hexan và octan, hỗn hợp các chất có thành phần đồng vị khác nhau v.v... là những ví dụ về dung dịch lỏng lí tưởng.



Hình 36.3. Áp suất hơi của dung dịch đibrom propan – đibrom etan

Qua những điều đã trình bày, có thể nói dung dịch lí tưởng là dung dịch mà tương tác giữa các phân tử cùng loại và khác loại là như nhau, hệ số hoạt độ của các cấu tử bằng đơn vị, sự trộn lẫn các cấu tử không kèm theo biến thiên năng lượng và thể tích (hệ thức 35.2), hoá thế là một hàm của phân số mol (hệ thức 36.1), tuân theo định luật Raoult (36.32) ở mọi nồng độ và nhiệt độ.

4. Dung dịch lỏng không lí tưởng (dung dịch thực). Sự sai lệch khỏi định luật Raoult

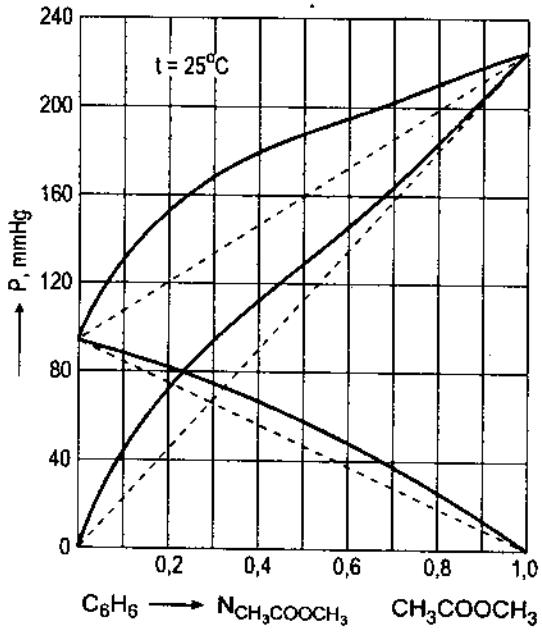
Đối với dung dịch lí tưởng, các đường biểu diễn áp suất hơi phụ thuộc vào thành phần là đường thẳng do đòi hỏi của định luật Raoult (hình 36.3).

Trong thực tế, đối với dung dịch thực các đường áp suất hơi chung cũng như của từng cấu tử sai lệch khỏi các đường thẳng lí tưởng. Nếu áp suất hơi cao hơn đường lí tưởng ta gọi là *sai lệch dương*, nếu thấp hơn *sai lệch âm*.

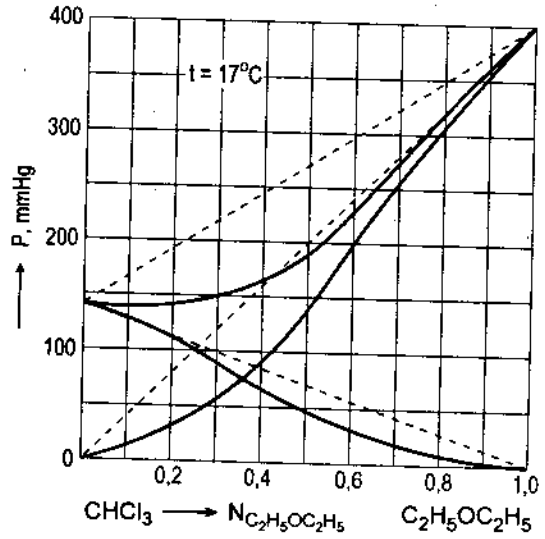
Các hệ benzen – axeton (hình 36.4), nước – metanol, tetraclorua cacbon – clorofom v.v.. là những ví dụ về dung dịch sai lệch dương. Các hệ clorofom – ete etylic (hình 36.5), nước – axit nitric, benzen – clorofom v.v.. là những ví dụ về dung dịch sai lệch âm.

Có nhiều nguyên nhân làm cho dung dịch thực sai lệch khỏi định luật Raoult. Một trong những nguyên nhân đó là sự phân li của các tập hợp phân tử khi tạo thành dung dịch, ví dụ dung dịch rượu và hiđrocacbon mạch thẳng. Ở trạng thái tinh khiết, các phân tử rượu liên kết với nhau tạo thành những tập hợp gồm nhiều phân tử. Khi tạo thành dung dịch với các hiđrocacbon mạch thẳng không phân cực, các tập hợp của các phân tử rượu phân li thành từng phân tử riêng biệt và tương tác yếu với dung môi. Vì vậy sự tạo thành dung dịch kèm theo sự thu nhiệt (để phân li các tập hợp phân tử rượu), và áp suất hơi của rượu cũng cao hơn so với trường hợp lí tưởng (sai lệch dương), vì sự thoát ra pha hơi của phân tử rượu đơn độc đòi hỏi ít năng lượng hơn so với trường hợp, nếu phân tử rượu thoát ra từ tập hợp các phân tử.

Một nguyên nhân khác là sự tạo thành liên kết giữa các phân tử khác loại. Lấy ví dụ dung dịch ete – clorofom. Ngược với trường hợp trên, trong trường hợp này sự tạo thành dung dịch kèm theo sự phát nhiệt và sai lệch âm của áp suất hơi.



Hình 36.4. Áp suất hơi của dung dịch không lí tưởng (sai lệch dương)

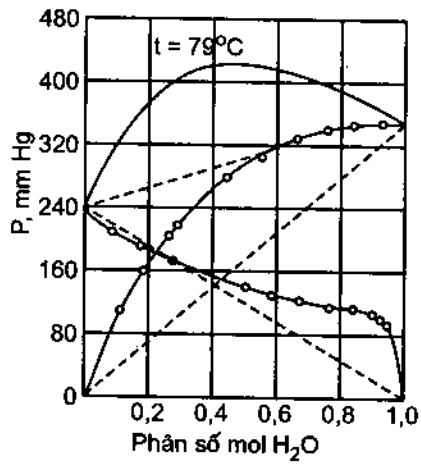


Hình 36.5. Áp suất hơi của dung dịch không lí tưởng (sai lệch âm)

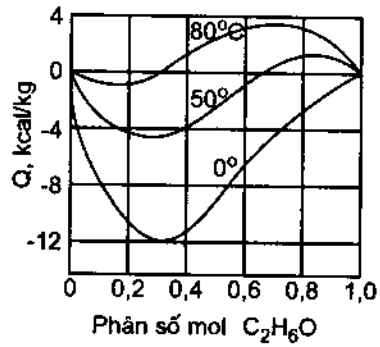
Nhưng nguyên nhân phổ biến hơn cả là sự tương tác khác nhau giữa các phân tử cùng loại và khác loại.

Nếu tương tác giữa các phân tử khác loại yếu hơn tương tác giữa các phân tử cùng loại thì các phân tử trong pha lỏng có khuynh hướng bị đẩy ra pha hơi làm cho áp suất hơi tăng lên dẫn đến sự sai lệch dương. Đồng thời năng lượng và thể tích của dung dịch cũng tăng lên do kết quả trộn lẫn các cấu tử ($\Delta H > 0$, $\Delta V > 0$).

Nếu tương tác giữa các phân tử khác loại mạnh hơn tương tác giữa các phân tử cùng loại (solvat hoá, sự tạo thành liên kết hiđro, sự tạo thành hợp chất hoá học) thì trái lại,



Hình 36.6. Áp suất hơi của dung dịch C_2H_5N–H_2O



Hình 36.7. Nhiệt hình thành dung dịch C_2H_5OH–H_2O

các phân tử từ pha lỏng thoát ra pha hơi khó hơn, áp suất hơi sẽ bé hơn, ta có sự sai lệch âm. Trong trường hợp này năng lượng và thể tích của dung dịch giảm xuống do kết quả trộn lẫn các cấu tử ($\Delta H < 0$, $\Delta V < 0$).

Cần lưu ý rằng các yếu tố gây ra sự sai lệch dương và âm có thể tác dụng đồng thời trong dung dịch, và tuỳ thuộc vào nồng độ yếu tố này có thể lấn áp yếu tố kia. Ví dụ dung dịch piriđin – nước ở 79°C (hình 36.6), trong khoảng nồng độ phân số mol piriđin từ 0 đến 0,59 thể hiện sự sai lệch dương, còn ở nồng độ lớn hơn – sai lệch âm. Tương tự như vậy, nhiệt hình thành dung dịch cũng có thể thay đổi dấu khi thay đổi thành phần dung dịch. Ví dụ trên hình (36.7) biểu diễn nhiệt tạo thành dung dịch $C_2H_5OH - H_2O$ phụ thuộc vào thành phần ở các nhiệt độ khác nhau.

§37. CÂN BẰNG LỎNG – HƠI TRONG HỆ HAI CẤU TỬ. CÁC ĐỊNH LUẬT KONOVALOV. NGUYÊN TẮC CHƯNG CẤT

1. Tỉ lệ các cấu tử trong pha lỏng và pha hơi

Đối với mọi dung dịch lí tưởng cũng như không lí tưởng, tỉ lệ các cấu tử trong pha lỏng và pha hơi nói chung là khác nhau. Điều này ta có thể chứng minh như sau.

Giả thiết dung dịch là lí tưởng và pha hơi bão hoà là hỗn hợp khí lí tưởng. Gọi $x_i = N_i$ là nồng độ phân số mol của cấu tử i trong pha lỏng và y_i là nồng độ tương ứng trong pha hơi. Nếu gọi P là áp suất chung còn P_2 là áp suất của cấu tử 2 thì theo định luật Dalton ta có $y_2 = P_2 / P$.

Thay giá trị $P_2 = P_2^o x_2$ (định luật Raoult) và giá trị P từ biểu thức (36.33), lưu ý $x_2 = N_2$ và kí hiệu $P_2^o / P_1^o = \alpha$, ta được :

$$y_2 = \frac{P_2^o . x_2}{P_1^o + x_2(P_2^o - P_1^o)} = \frac{\alpha x_2}{1 + (\alpha - 1)x_2} \qquad (37.1)$$

Theo hệ thức (37.1) ta thấy chỉ khi nào $P_1^o = P_2^o$ tức $\alpha = 1$ thì $y_2 = x_2$, còn nói chung $y_2 \neq x_2$ và do đó $y_1 \neq x_1$.

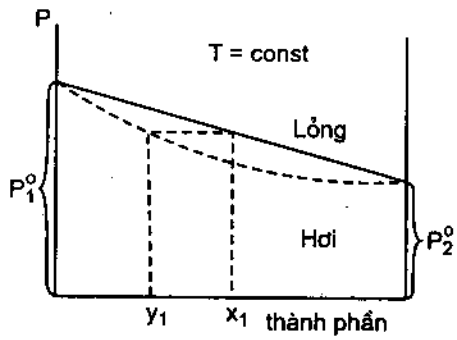
$y_2 > x_2$ khi $\alpha > 1$ tức $P_2^o > P_1^o$ và

$y_2 < x_2$ khi $\alpha < 1$ tức $P_2^o < P_1^o$.

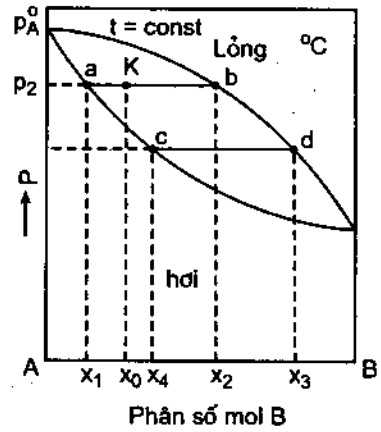
Như vậy, đối với dung dịch lí tưởng hai cấu tử thì so với pha lỏng, pha hơi sẽ giàu hơn cấu tử nào dễ bay hơi hơn. Trên hình 37.1 biểu diễn giản đồ áp suất hơi – thành

phần. Đường thẳng đậm nét biểu diễn sự phụ thuộc của áp suất hơi chung của dung dịch lí tưởng hai cấu tử vào thành phần pha lỏng (hệ thức 36.33), còn đường cong chấm chấm biểu diễn sự phụ thuộc của áp suất hơi vào thành phần pha hơi.

Đối với dung dịch thực, ví dụ trường hợp sai lệch dương không lớn, giản đồ áp suất hơi – thành phần được biểu diễn trên hình 37.2. Trong trường hợp này đường biểu diễn áp suất chung phụ thùộc thành phần pha lỏng không còn là đường thẳng, mà là đường cong lồi, còn đường biểu diễn áp suất chung phụ thuộc thành phần pha hơi là đường cong lõm. Các đường biểu diễn chia giản đồ thành 3 miền : miền pha lỏng ở áp suất cao, miền pha hơi ở áp suất thấp và miền dị thể nằm giữa hai đường biểu diễn. Bất kì một điểm nào trên biểu đồ biểu diễn thành phần chung và áp suất chung của hệ đều được gọi là điểm biểu diễn. Nếu điểm biểu diễn nằm trong vùng dị thể (ví dụ điểm K thì có nghĩa là hệ nằm ở trạng thái cân bằng giữa hai pha : pha lỏng có thành phần ứng với điểm b và pha hơi bão hoà có thành phần ứng với điểm a).



Hình 37.1. Thành phần pha lỏng và pha hơi cân bằng của hỗn hợp hai cấu tử.



Hình 37.2. Biểu đồ áp suất hơi – thành phần của hệ hai cấu tử.

Quy tắc đòn bẩy. Nếu thành phần chung của dung dịch được biểu diễn bằng điểm K trên biểu đồ 37.2 thì khối lượng pha lỏng và pha hơi (tính bằng *mol*) nằm cân bằng với nhau có thể xác định như sau. Hãy tưởng tượng có 1*mol* dung dịch ban đầu mà phần mol của cấu tử B bằng x_o. Điểm biểu diễn K ở áp suất P_2 có thành phần pha hơi và pha lỏng ứng với hai điểm a và b. Nồng độ phân số *mol* của cấu tử B tương ứng bằng x_1 (pha hơi) và x_2 (pha lỏng). Gọi m là số *mol* chung ở pha hơi, khi đó số *mol* chung ở pha lỏng là $(1 - m)$.

Vì số *mol* của cấu tử B trong dung dịch ban đầu bằng tổng số *mol* của nó trong pha lỏng và pha hơi, do đó ta có :

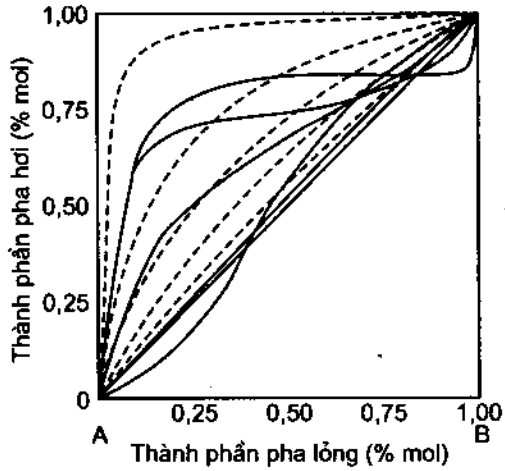
$$x_o.1 = x_1.m + x_2(1-m)$$

Suy ra :

$$\frac{m}{1-m} = \frac{x_2 - x_o}{x_o - x_1} = \frac{Kb}{Ka} = \frac{\textit{lượng pha hơi}}{\textit{lượng pha lỏng}} \qquad (37.2)$$

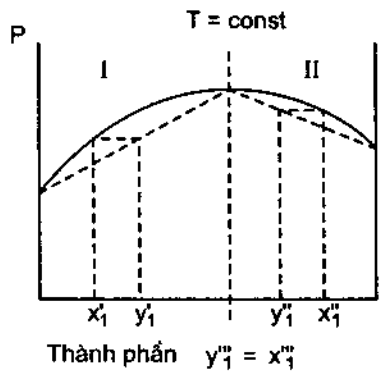
Như vậy *khối lượng của các pha nằm cân bằng với nhau tỉ lệ ngược với các đoạn thẳng mà điểm biểu diễn K của hệ chia đường thẳng nối hai điểm biểu diễn a và b của hai pha tương ứng.* Đó là quy tắc đòn bẩy được dùng để tính khối lượng của các pha cùng tồn tại trong một hệ dị thể.

Đường biểu diễn thành phần pha hơi và pha lỏng. Sự phụ thuộc của thành phần pha hơi vào thành phần pha lỏng của các dung dịch khác nhau được biểu diễn trên hình 37.3. Đường chéo trên đồ thị ứng với trường hợp $y_2 = x_2$ khi $\alpha = 1$. Các đường chấm chấm ứng với các trường hợp $y_2 > x_2$ khi $\alpha > 1$, α càng lớn hơn 1 thì y_2 càng lớn hơn x_2. (Nếu $\alpha < 1$ thì tất nhiên $y_2 < x_2$). Các đường cong liền trên hình vẽ ứng với trường hợp các dung dịch thực sai lệch đáng kể khỏi dung dịch lí tưởng khi đường áp suất hơi đi qua điểm cực đại hoặc cực tiểu. Trong trường hợp này đường biểu diễn cắt đường chéo, điểm cắt ứng với thành phần tại điểm cực đại hoặc cực tiểu của áp suất hơi (xem hình 37.5). Đoạn nằm ngang trên một trong các đường cong được đánh dấu bằng các dấu nhân là ứng với vùng phân lớp dung dịch thành hai lớp (xem §38).



Hình 37.3. Thành phần pha lỏng và pha hơi cân bằng của các hệ khác nhau.

2. Các định luật Konovalov (1881)



Hình 37.4. Thành phần pha lỏng và pha hơi của dung dịch không lí tưởng có điểm đẳng phí (thành phần $y'''_1 = x'''_1$)

Theo hai biểu đồ 37.1 và 37.2 thì pha hơi sẽ giàu một cách tương đối (so với pha lỏng) cấu tử nào có áp suất hơi cao hơn, nghĩa là dễ bay hơi hơn. Kết luận này có vẻ như hiển nhiên nhưng lại không mang tính chất chung.

Thực vậy, nếu sự sai lệch khỏi định luật Raoult là đáng kể thì đường biểu diễn áp suất hơi chung phụ thuộc vào thành phần sẽ đi qua cực đại (sai lệch dương) hoặc cực tiểu (sai lệch âm). Để minh hoạ, trên hình 37.4 biểu diễn trường hợp đường áp suất hơi chung đi qua cực đại, đường đậm nét biểu diễn sự phụ thuộc áp suất hơi vào thành phần pha lỏng, còn đường chấm chấm – thành phần pha hơi. Từ hình vẽ ta thấy trong vùng I pha hơi giàu một cách tương đối cấu tử dễ bay hơi nhưng trong vùng II thì ngược lại, pha hơi giàu một cách tương đối cấu tử khó bay hơi. Để bao quát tất cả các trường hợp, Konovalov đã đưa ra hai định luật mang tên ông như sau :

Định luật 1 : Pha hơi giàu một cách tương đối cấu tử nào mà khi thêm nó vào dung dịch thì áp suất hơi chung tăng lên.

Định luật 2 : Tại điểm cực trị của áp suất hơi chung, thành phần của pha hơi và pha lỏng là như nhau.

Sự đúng đắn của định luật 1 có thể kiểm tra dễ dàng qua các biểu đồ 37.1 – 37.3 còn sự đúng đắn của định luật 2 có thể lí giải như sau. Nếu giả thiết định luật 2 không đúng, có nghĩa là tại điểm cực trị hai đường áp suất hơi không gặp nhau, thì ta có thể tìm được những điểm biểu diễn ứng với một thành phần hơi và hai thành phần lỏng, điều này vô lí.

Hai định luật trên do Konovalov tìm ra bằng thực nghiệm trong thế kỉ 19. Dựa vào lí thuyết nhiệt động học ta có thể chứng minh được hai định luật đó.

Chứng minh các định luật Konovalov. Giả thiết ta có dung dịch gồm hai cấu tử có thành phần *mol* trong pha lỏng là x_i và trong pha hơi là y_i.

Theo phương trình Gibbs Duhem ta có :

$$x_1 d\mu_1(l) + x_2 d\mu_2(l) = 0 \ (T = const) \tag{37.3}$$

Vì khi cân bằng, hoá thế ở hai pha bằng nhau :

$\mu_i(l) = \mu_i(h)$, do đó có thể viết :

$$x_1 d\mu_1(h) + x_2 d\mu_2(h) = 0 \ (T = const) \tag{37.4}$$

Nếu giả thiết pha hơi là hỗn hợp khí lí tưởng ta có :

$$\mu_i(h) = \mu_i^o + RT ln p_i \tag{37.5}$$

Khi đó biểu thức (37.4) có thể viết :

$$x_1 \frac{dP_1}{P_1} + x_2 \frac{dP_2}{P_2} = 0$$

hoặc :

$$dP_1 = -\frac{x_2}{1-x_2} \frac{P_1}{P_2} dP_2 \tag{37.6}$$

Theo định luật Dalton ta có :

$$P_2 = y_2 P \ ; \ P_1 = (1-y_2)P \ ; \ \frac{P_1}{P_2} = \frac{1-y_2}{y_2}$$

Vì vậy :

$$dP_1 = -\frac{x_2}{1-x_2} . \frac{1-y_2}{y_2} dP_2 \ (T = const) \tag{37.7}$$

Tại điểm cực trị ta có $dP = dP_1 + dP_2 = 0$ hoặc $dP_1 = -dP_2$. Do đó theo phương trình (37.7) ta được :

$$\frac{x_2}{1-x_2} = \frac{y_2}{1-y_2} \text{ hoặc } x_2 = y_2$$

Như vậy tại điểm cực trị của áp suất hơi chung thành phần pha lỏng và pha hơi là như nhau, phù hợp với định luật Konovalov thứ hai.

Để chứng minh định luật thứ nhất, ta viết :

$$dP = dP_1 + dP_2 = dP_2\left(1 - \frac{x_2}{1-x_2}.\frac{1-y_2}{y_2}\right)$$

$$\frac{dP}{dx_2} = \frac{dP_2}{dx_2}\left(1 - \frac{x_2}{1-x_2}.\frac{1-y_2}{y_2}\right) = \frac{dP_2}{dx_2}.\frac{y_2 - x_2}{(1-x_2)y_2} \qquad (37.8)$$

Vì $y_2 \geq 0$, $1 - x_2 \geq 0$ và $\frac{dp_2}{dx_2} > 0$ (áp suất riêng của mỗi cấu tử luôn luôn tăng khi tăng phần mol của nó trong dung dịch(*), do đó dấu của $\frac{dp}{dx_2}$ trùng với dấu của $y_2 - x_2$.

Nếu pha hơn giàu một cách tương đối cấu tử 2 $(y_2 > x_2)$ thì $\frac{dp}{dx_2} > 0$, nghĩa là khi thêm cấu tử 2 vào dung dịch, theo định luật Konovalov thứ nhất, áp suất chung tăng lên.

3. Nhiệt độ sôi của dung dịch. Nguyên tắc chưng cất

Khi khảo sát nhiệt độ sôi của dung dịch ta cần so sánh các dung dịch ở P = const (không phải ở T = const). Vì nhiệt độ sôi là nhiệt độ mà tại đó áp suất hơi chung của dung dịch bằng áp suất ngoài, do đó dung dịch có áp suất hơi lớn hơn sẽ sôi ở nhiệt độ thấp hơn. Chính vì vậy nếu xây dựng biểu đồ nhiệt độ sôi phụ thuộc thành phần thì các đường biểu diễn sẽ bị đảo ngược so với biểu đồ áp suất hơi – thành phần. Để so sánh, trên hình 37.5 đưa ra ba loại biểu đồ cân bằng lỏng – hơi ứng với các kiểu dung dịch khác nhau.

Thành phần pha hơi khác với thành phần pha lỏng của dung dịch là cơ sở để tách các cấu tử từ dung dịch bằng phương pháp chưng cất. Sự tách các cấu tử càng dễ thực hiện nếu áp suất hơi bão hoà của chúng (ở T = const) hoặc nhiệt độ sôi của chúng (ở P = const) ở trạng thái tinh khiết khác nhau càng nhiều.

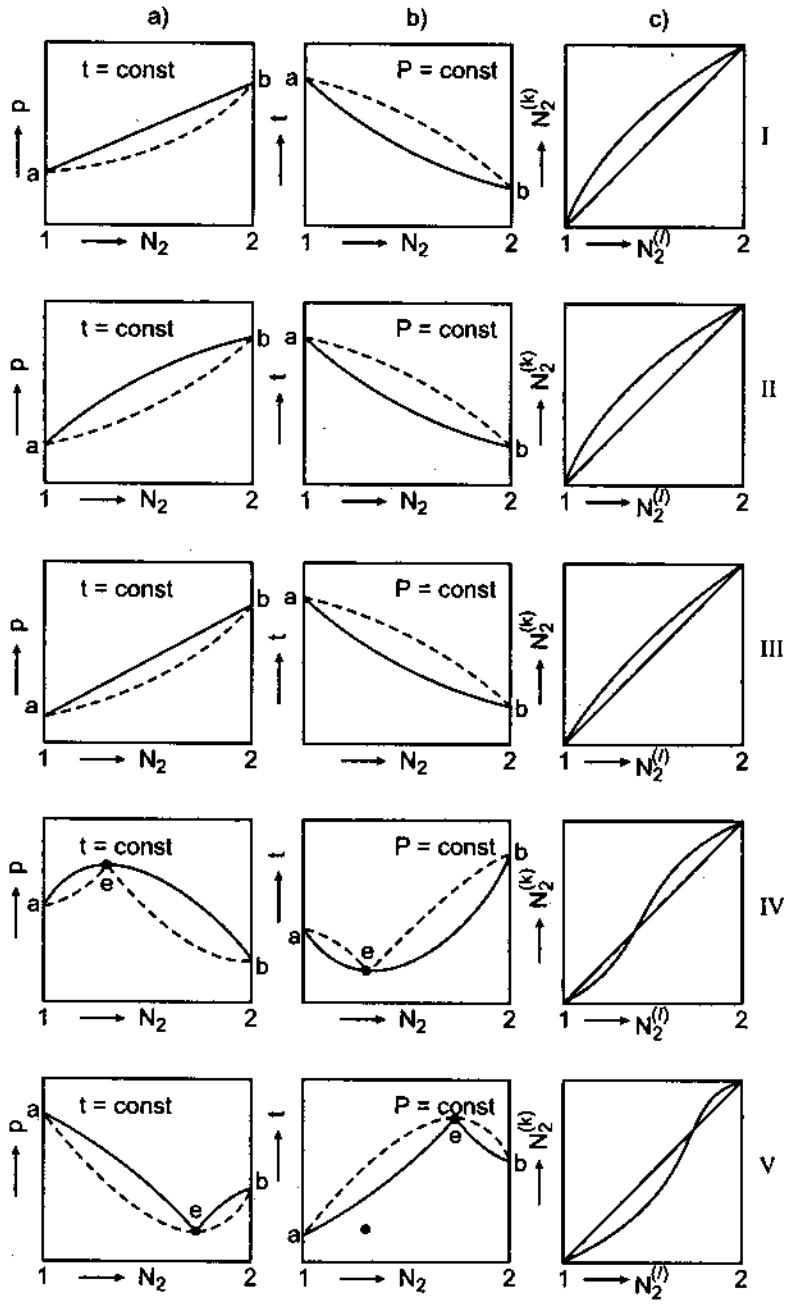
Trước hết ta hãy khảo sát quá trình chưng cất dung dịch kiểu I – III trên hình 37.5, khi áp suất hơi chung biến thiên đơn điệu với thành phần.

(*) Từ điều kiện cân bằng của hoá thế giữa pha lỏng và pha hơi, $\mu_i(l) = \mu_i(h)$, ta có :

$$\mu_i(l) = \mu_{i,l}^o,\ (T) + RT\ln x_i y_i = \mu_{i,h}^o,\ (T) + RT\ln p_i = \mu_{i(h)}$$

Vì $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i}\right)_{T,P} > 0$ và $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p_i}\right)_T > 0$

do đó $\frac{dp_i}{dx_i} > 0$,

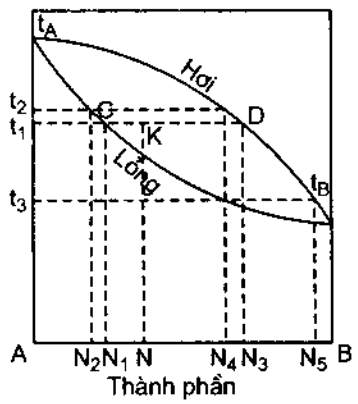


Hình 37.5. Các kiểu biểu đồ cân bằng lỏng – hơi của hệ hai cấu tử

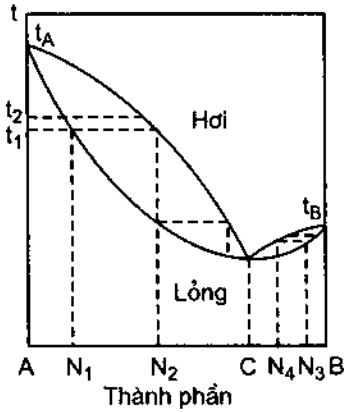
Trên hình 37.6 biểu diễn biểu đồ nhiệt độ sôi – thành phần của dung dịch gồm hai cấu tử A và B. Nếu đun nóng dung dịch có thành phần N_1 thì dung dịch sẽ sôi khi đạt nhiệt độ t_1. Hơi cân bằng với pha lỏng có thành phần N_3 và giàu cấu tử B hơn, vì vậy sau khi đã bay hơi một phần thì phần dung dịch còn lại sẽ có thành phần N_2 giàu cấu tử A hơn dung dịch ban đầu. Dung dịch đó sẽ sôi ở nhiệt độ t_2 cao hơn t_1. Hơi cân bằng với pha lỏng lúc này có thành phần N_4, nó cũng giàu cấu tử B hơn so với pha lỏng, vì vậy phần dung dịch còn lại sẽ càng giàu cấu tử A hơn và sôi ở nhiệt độ cao hơn. Nếu

tiếp tục chưng cất thì phần cặn cuối cùng chỉ gồm cấu tử A tinh khiết và nhiệt độ sôi đạt đến t_A.

Bây giờ ta lưu ý đến phần hơi. Nếu phần hơi, ví dụ có thành phần N_3 được ngưng tụ lại và đem chưng cất thì nó sẽ sôi ở nhiệt độ t_3 và hơi thu được có thành phần N_5 sẽ càng giàu cấu tử *B*. Nếu tiếp tục quá trình chưng cất và ngưng tụ như vậy thì cuối cùng trong bình ngưng ta sẽ nhận được cấu tử B tinh khiết. Như vậy đối với dung dịch kiểu I – III ta có thể tách được các cấu tử tinh khiết bằng phương pháp chưng cất.



Hình 37.6. Biểu đồ nhiệt độ sôi – thành phần của hệ hai cấu tử



Hình 37.7. Biểu đồ nhiệt độ sôi – thành phần của hệ hai cấu tử có điểm đẳng phí (thành phần c)

Tuy nhiên đối với dung dịch kiểu IV và V thì bằng cách chưng cất như trên ta không thể tách riêng được hai cấu tử. Ta hãy khảo sát quá trình chưng cất một dung dịch thuộc kiểu IV (hình 37.7). Nếu ta có dung dịch có thành phần N_1 nằm giữa *A* và *C* thì dung dịch sẽ sôi ở nhiệt độ t_1 và hơi nhận được có thành phần N_2 giàu cấu tử B hơn so với pha lỏng. Phần dung dịch còn lại giàu cấu tử A hơn sẽ sôi ở nhiệt độ cao hơn, ví dụ t_2. Nếu tiếp tục chưng cất phần cặn cuối cùng sẽ là cấu tử *A* tinh khiết. Nhưng từ dung dịch ban đầu có thành phần N_1 ta không thể tách được cấu tử *B* tinh khiết. Thực vậy, nếu hơi được ngưng tụ lại và đem chưng cất thì trong phần ngưng cuối cùng sẽ là dung dịch có thành phần ứng với điểm C. Nếu dung dịch đó đem chưng cất thì phần hơi ngưng tụ cũng lại có thành phần ứng với điểm C. Dung dịch có thành phần *C* được gọi là dung dịch đẳng phí. Tại điểm đẳng phí (điểm cực trị của áp suất hơi chưng) pha lỏng và pha hơi có cùng thành phần, do đó việc chưng cất và ngưng tụ không đưa tới việc tách dung dịch thành các cấu tử tinh khiết. Như vậy nếu xuất phát từ dung dịch có thành phần nằm giữa *A* và *C*, bằng cách chưng cất ta sẽ tách được cấu tử A tinh khiết và dung dịch đẳng phí C. Cũng lí luận tương tự như vậy, nếu xuất phát từ dung dịch có thành phần nằm giữa B và C, bằng cách chưng cất ta sẽ tách được cấu tử *B* tinh khiết và dung dịch đẳng phí C.

Ví dụ về dung dịch kiểu này là hệ nước – rượu etylic. Hệ này có nhiệt độ sôi cực tiểu (78,13°C) ứng với thành phần 95,57% theo khối lượng rượu (sôi dưới áp suất khí quyển).

Các dung dịch kiểu V cũng có các tính chất tương tự như các dung dịch kiểu IV. Ví dụ về trường hợp này là hệ hiđro clorua – nước. Mặc dầu nước sôi ở 100°C dưới áp suất thường, hiđro clorua sôi ở –85°C, nhưng hỗn hợp đẳng phí chứa 20,24% HCl theo khối lượng sôi ở 108,5°C. Một số dung dịch đẳng phí có ý nghĩa thực tế thường gặp được nêu ở bảng 37.1.

Bảng 37.1. **Một số dung dịch đẳng phí**

Các cấu tử		Nhiệt độ sôi (°C) (P = 1atm)			Thành phần dung dịch đẳng phí % B (khối lượng)
A	B	A	B	d.d đẳng phí	
Nhiệt độ sôi cực tiểu					
H_2O	C_2H_5OH	100	78,30	78,15	95,57
H_2O	$n\text{-}C_3H_7OH$	100	97,19	87,72	71,69
$(CH_3)_2CO$	CS_2	56,25	46,25	39,25	67
$CHCl_3$	C_2H_5OH	61,2	78,2	59,3	6,8
CH_3OH	C_6H_6	64,7	80,2	58,34	60,45
C_2H_5OH	C_6H_6	78,30	80,2	68,24	67,63
Nhiệt độ sôi cực đại					
H_2O	HCl	100	–85	108,5	20,24
H_2O	HI	100	–34	127	57
H_2O	HNO_3	100	86	120,5	68
H_2O	$HClO_4$	100	110	203	71,6
$(CH_3)_2O$	HCl	–23,65	–85	–1,5	60

Đối với dung dịch có khả năng hình thành dung dịch đẳng phí có nhiệt độ sôi cực tiểu, sự chưng cất dung dịch có thành phần bất kì dẫn đến việc làm giàu một trong hai cấu tử trong phần cặn, còn trong phần ngưng cuối cùng nhận được dung dịch đẳng phí.

Đối với dung dịch có khả năng hình thành dung dịch đẳng phí có nhiệt độ sôi cực đại thì trái lại, sự chưng cất dẫn đến việc làm giàu một trong hai cấu tử trong phần ngưng, trong phần cặn cuối cùng còn lại dung dịch đẳng phí.

Đối với dung dịch có thành phần đúng điểm đẳng phí thì, như đã nói, việc chưng cất không dẫn tới việc tách dung dịch thành các cấu tử tinh khiết. Trong trường hợp này, để tách các cấu tử người ta phải dùng phương pháp hoá học, hoặc các phương pháp khác. Một trong những phương pháp đó là thay đổi áp suất, vì nhiệt độ sôi phụ thuộc áp suất ngoài, do đó thành phần của dung dịch đẳng phí ứng với điểm cực trị của nhiệt độ sôi tại áp suất cho sẵn sẽ phụ thuộc vào áp suất ngoài.

Ví dụ, đối với hệ $C_2H_5OH–H_2O$, nếu hạ áp suất ngoài từ 760 xuống 100mmHg thì tỉ lệ rượu trong dung dịch đẳng phí sẽ tăng đến 99,6% *mol* và nhiệt độ sôi đẳng phí hạ đến 34,2°C.

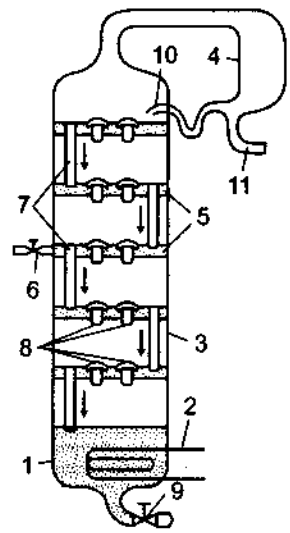
Một phương pháp khác là tách các cấu tử bằng phương pháp chưng cất khi thêm vào dung dịch cấu tử thứ ba thích hợp. Cấu tử thứ ba có tác dụng ngăn cản sự hình thành dung dịch đẳng phí, hoặc bản thân nó tạo thành hỗn hợp đẳng phí với một trong hai cấu tử và bị tách ra trong quá trình chưng cất.

Ví dụ cũng hệ $C_2H_5OH–H_2O$ ở trên, nếu thêm cấu tử thứ ba là benzen thì sẽ tạo thành hai lớp dung dịch sôi ở 64,9°C dưới áp suất 1*atm*. Phần cặn sau khi bay hơi hết dung dịch benzen – nước là rượu tinh khiết.

Sự tinh cất. Quá trình tách các cấu tử của dung dịch vừa xét ở trên bao gồm việc đun sôi dung dịch, ngưng tụ phần hơi, đun sôi phần hơi được ngưng tụ rồi lại ngưng phần hơi bay lên... và cứ thế tiếp tục cho đến khi tách được hai cấu tử tinh khiết (hoặc một trong hai cấu tử và dung dịch đẳng phí) được gọi là sự *chưng cất phân đoạn*. Nếu sự tách tiến hành như vậy sẽ rất tốn công và cho hiệu suất thấp.

Trong thực tế quá trình đun sôi và ngưng tụ các phân đoạn có nhiệt độ sôi khác nhau được kết hợp và xảy ra đồng thời liên tục trong cột chưng cất gồm nhiều tầng gọi là *cột tinh cất*. Bản thân phương pháp gọi là *sự tinh cất*.

Sơ đồ cột tinh cất được trình bày trên hình 37.8.



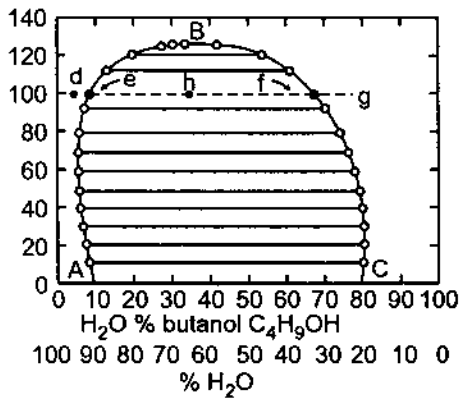
Hình 37.8. Sơ đồ cột tinh cất

Bộ tinh cất bao gồm 3 phần chính : bình bay hơi 1 kèm theo giây đốt 2, cột tinh cất 3 và bình ngưng 4. Cột tinh cất gồm nhiều tầng nằm ngang 5 có cấu tạo khác nhau gọi là đĩa (số đĩa trong thực tế nhiều hơn nhiều so với hình vẽ). Dung dịch cần tách được đun nóng sơ bộ và đưa vào phần giữa cột qua khoá 6, rồi qua ống 7 chảy xuống các đĩa phía dưới. Dung dịch từ trên chảy xuống gặp dòng hơi từ dưới đi lên sục qua các ống 8 có mũ chụp ở phía trên, tạo điều kiện cho hơi tiếp xúc tốt với chất lỏng. Ở đây hơi của cấu tử khó bay hơi sẽ ngưng tụ lại thành lỏng – chảy xuống dưới, còn cấu tử dễ bay hơi thì ngược lại, chuyển từ lỏng sang hơi và thoát lên trên, kết quả là càng đi lên thì hệ càng giàu cấu tử dễ bay hơi (có nhiệt độ sôi thấp) còn càng đi xuống thì hệ càng giàu cấu tử khó bay hơi (nhiệt độ sôi cao). Kết quả là tuỳ loại dung dịch và với độ cao và số đĩa cần thiết của cột, ta có thể đạt được việc tách dung dịch thành các cấu tử tinh khiết (hoặc một cấu tử và dung dịch đẳng phí). Phần khó bay hơi nằm lại trong bình bay hơi 1, còn phần dễ bay hơi được ngưng tụ trong bình ngưng tụ 4 và qua ống 11 chảy vào bình chứa. Ống 10 nối hình 4 với cột là ống hồi lưu có tác dụng đảm bảo sự hoạt động bình thường của phần trên của cột.

Phương pháp tinh cất được áp dụng rộng rãi trong phòng thí nghiệm và trong sản xuất. Nhiều hợp chất như rượu etylic, rượu metylic, axeton, v.v... trong một số phương pháp sản xuất lúc đầu thu được dưới dạng các dùng dịch loãng, sau đó được tách ra dưới dạng tinh khiết hơn bằng phương pháp chưng cất và tinh cất.

§38. SỰ HOÀ TAN HẠN CHẾ HAI CHẤT LỎNG, SỰ CHƯNG CẤT LÔI CUỐN HƠI NƯỚC

Có những hệ lỏng các cấu tử hầu như không hoà tan vào nhau (nước – dầu hoả, nước – thuỷ ngân, v.v...). Phổ biến hơn là các hệ lỏng mà các cấu tử hoà tan hoàn toàn vào nhau như các ví dụ đã xét ở trên. Ngoài ra còn gặp các hệ lỏng, khi các cấu tử chỉ hoà tan vào nhau đến một giới hạn nhất định tuỳ thuộc vào nhiệt độ (nước – anilin, nước – phenol, nước – *n* – butanol, v.v...).



Hình 38.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính tan tương hỗ của hệ n - butanol - nước

Đồ thị biểu diễn tính tan hạn chế của hệ nước – *n* – butanol phụ thuộc nhiệt độ được dẫn ra ở hình 38.1. Chẳng hạn ta có một hỗn hợp nước và *n* – butanol ở 100°C có thành phần ứng với điểm *h* trên đồ thị. Nếu đem lắc mạnh cho đến khi sự hoà tan đạt cân bằng, thì sau khi đứng yên ta sẽ thấy hệ phân thành hai lớp. Kết quả phân tích cho thấy một lớp là dung dịch bão hoà của butanol trong nước, có thành phần ứng với điểm *e*, còn một lớp là dung dịch bão hoà của nước trong butanol có thành phần ứng với điểm *f*. Nếu ta pha hỗn hợp ban đầu có thành phần ứng với điểm *d* hoặc điểm *g* thì ta chỉ nhận được một dung dịch đồng thể. Như vậy đoạn *ef* là thuộc vùng dị thể, hệ có thành phần nằm trong đoạn này sẽ phân thành hai lớp dung dịch bão hoà có thành phần ứng với hai điểm *e* và *f* nằm cân bằng với nhau. Điều này có nghĩa là với bất kì thành phần nào của hỗn hợp hai cấu tử nằm trong vùng dị thể hệ đều phân thành hai lớp, mỗi lớp có thành phần không đổi ở nhiệt độ cho sẵn. Nếu thêm một trong hai cấu tử vào hệ dị thể mà thành phần chung không vượt ra ngoài đoạn *ef* thì kết quả chỉ đưa đến việc thay đổi khối lượng các dung dịch bão hoà chứ không làm thay đổi thành phần của chúng. Nếu thành phần chung ứng với điểm *h* thì tỉ lệ khối lượng của hai lớp dung dịch bão hoà được tính theo quy tắc đòn bẩy sau đây :

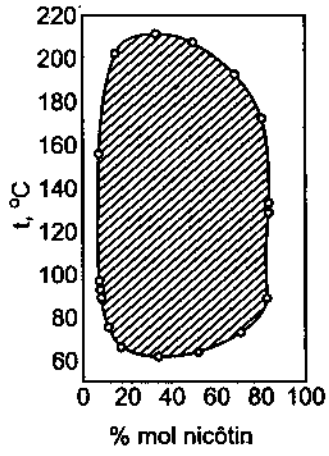
$$\frac{\text{pha}e}{\text{pha}f} = \frac{\text{h}f}{\text{h}e} \qquad (38.1)$$

Khi thay đổi nhiệt độ, các điểm *e* và *f* sẽ vẽ thành đường cong tính tan ABC. Phía trong đường cong là vùng dị thể, phía ngoài là vùng đồng thể. Điểm *B* được gọi là nhiệt độ hoà tan tới hạn trên. Đó là nhiệt độ mà trên đó hai cấu tử hoà tan hoàn toàn vào nhau ở mọi tỉ lệ. Đối với hệ nước – *n*–butanol điểm B ứng với nhiệt độ 126°C và thành phần 35% butanol theo khối lượng. Một ví dụ khác là hệ nước – anilin có nhiệt độ hoà tan tới hạn trên là 168°C ứng với thành phần 45% anilin.

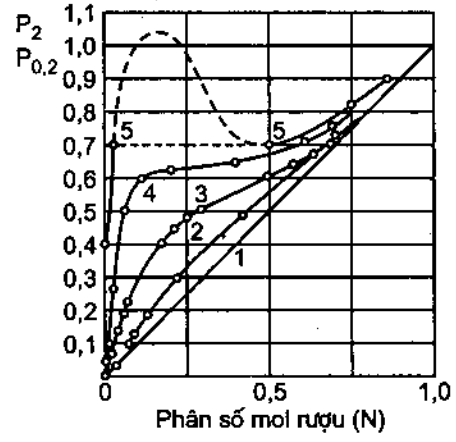
Tuy nhiên, đôi khi cũng gặp những hệ đặc trưng bằng *nhiệt độ hoà tan với hạn dưới* (thấp hơn nhiệt độ này hai cấu tử sẽ hoà tan hoàn toàn vào nhau ở mọi tỉ lệ). Ví dụ đường cong tính tan của hệ nước – trietylamin có cực tiểu tại nhiệt độ 18°C. Ngoài ra, tuy hiếm, cũng có những hệ có cả hai nhiệt độ hoà tan tới hạn trên và dưới, ví dụ hệ nước – nicotin mà miền dị thể nằm giữa hai giới hạn 210 và 60°C (hình 38.2).

Về nguyên nhân, sự phân lớp trong hệ hai chất lỏng hoà tan hạn chế bắt nguồn từ sự sai lệch của áp suất hơi quá lớn so với định luật Raout. Sự hoà tan hạn chế chỉ xảy ra đối với những hệ chất lỏng mà sự tạo thành dung dịch kèm theo sự thu nhiệt mạnh (sai lệch dương). Trong trường hợp này áp suất hơi riêng của các cấu tử vượt quá giá trị nhất định ứng với giới hạn tồn tại của hệ đồng thể lỏng, tạo điều kiện cho việc tách chúng ra khỏi dung dịch.

Để cụ thể, trên hình 38.3 đưa ra đồ thị về sự phụ thuộc của áp suất hơi tương đối vào thành phần dung dịch nước của các rượu mạch thẳng. Như ta thấy từ hình vẽ, khi kéo dài mạch cacbon thì phân tử rượu bị đẩy dần ra pha hơi làm cho áp suất hơi tăng lên và đến butanol thì sự phân lớp xảy ra như đã khảo sát ở trên. Khác với các đường biểu diễn 1 – 4 ứng với dung dịch đồng thể, khi mỗi giá trị của áp suất hơi ứng với một thành phần dung dịch xác định, đường biểu diễn 5 bị gián đoạn vì có sự phân lớp xảy ra. Trong trường hợp này hệ có 3 pha nằm cân bằng với nhau : hai pha lỏng là hai dung dịch bão



Hình 38.2. Sự hoà tan hạn chế của hệ nicotin – nước.

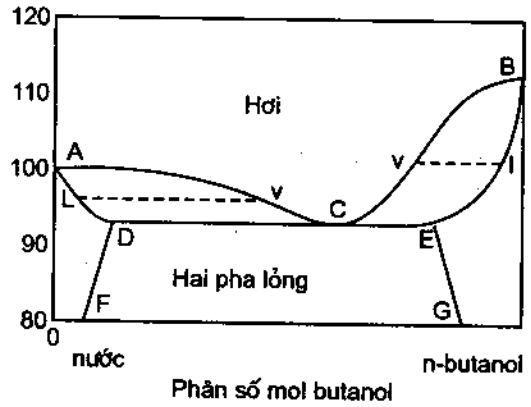


Hình 38.3. Áp suất hơi tương đối của các rượu khác nhau trên dung dịch nước ở 25°C
1. dung dịch lí tưởng ; 2. metanol ;
3. etanol ; 4. propanol ; 5. butanol.

hoà và một pha hơi chung. Vì khi cân bằng, hoá thế của cấu tử *i* ở các pha đều bằng nhau, do đó ta chỉ có một áp suất hơi ứng với hai thành phần dung dịch khác nhau.

Về ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính tan có thể giải thích như sau. Sự hoà tan hạn chế hai chất lỏng gắn với tính thu nhiệt của sự tạo thành dung dịch, (ví dụ do tiêu tốn năng lượng để tách riêng các phân tử từ một tập hợp lớn hơn trong quá trình hoà tan), cho nên theo nguyên lí Le Chatelier, việc tăng nhiệt độ sẽ làm cho tính tan tăng lên. Điều này giải thích sự tồn tại của nhiệt độ hoà tan tới hạn trên.

Tuy nhiên khi hạ thấp nhiệt độ thì trong một số trường hợp có thể có một yếu tố khác ngược chiều mạnh hơn xảy ra. Đó là khả năng tương tác hoá học của các cấu tử. Vì sự hình thành hợp chất hoá học thường kèm theo sự phát nhiệt, cho nên khi hạ thấp nhiệt độ tính tan tăng lên. Điều này giải thích sự tồn tại của nhiệt độ hoà tan tới hạn dưới.



Hình 38.4. Biểu đồ nhiệt độ sôi – thành phần của hệ *n*–butanol – nước ở 1 atm

Sự chưng cất lôi cuốn hơi nước. Hình 38.1 biểu diễn hệ nước – *n*–butanol ở áp suất lớn khi không có mặt pha hơi. Nếu giữ hệ ở áp suất thấp, ví dụ 1 *atm*, thì hệ có thể bay hơi và sôi ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ hoà tan tới hạn. Biểu đồ nhiệt độ sôi – thành phần của hệ khảo sát được trình bày trên hình 38.4. Vùng *FDEG* là một phần của đồ thị 38.1 biểu thị sự tồn tại của hai pha lỏng. Nếu ở áp suất 1 *atm* nước tinh khiết sôi ở 100°C, butanol tinh khiết sôi ở 117,7°C, thì khi tạo thành dung dịch có thành phần chung nằm trong vùng dị thể *DE* hệ sẽ sôi ở nhiệt độ ứng với đường nằm ngang *DCE*. *D* là thành phần dung dịch bão hoà butanol trong nước, *E* – thành phần dung dịch bão hoà nước trong butanol, còn *C* – thành phần hơi chung. Nếu xuất phát từ hệ có thành phần chung nằm giữa *C* và *E* thì pha hơi sẽ giàu cấu tử nước hơn hỗn hợp lỏng, khi đó việc tiếp tục đun sôi sẽ làm cho khối lượng pha *D* giảm nhanh hơn, cho đến lúc chỉ còn lại pha *E*. Sau đó, nhiệt độ sôi của dung dịch nước trong butanol tăng lên theo đường *EB* và tỉ lệ các cấu tử trong pha hơi và pha lỏng được xác định bởi các đường liên kết kiểu *vl*. Nếu sự chưng cất tiến hành ở các áp suất thấp hơn nữa thì nhiệt độ sôi có thể hạ xuống và vùng phân lớp từ *DE* mở rộng thành *FG*.

Nếu vùng phân lớp rất rộng, nghĩa là hai chất lỏng thực tế không tan vào nhau, thì áp suất chung sẽ xấp xỉ bằng tổng của áp suất hơi bão hoà của hai cấu tử :

$$P \simeq P_1^o + P_2^o \qquad (38.2)$$

còn thành phần hơi được xác định bởi hệ thức :

$$y_1 = \frac{P_1^o}{P_1^o + P_2^o} \; ; \; y_2 = \frac{P_2^o}{P_1^o + P_2^o} \qquad (38.3)$$

Lợi dụng tính chất nhiệt độ sôi của hỗn hợp hai chất lỏng không tan vào nhau thấp hơn nhiệt độ sôi của từng cấu tử tinh khiết, ta có thể làm cho một chất khó bay hơi sôi ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ sôi của nó bằng cách tạo hỗn hợp với một chất lỏng khác dễ bay hơi hơn. Đó là nguyên tắc chưng cất lôi cuốn hơi nước. Để nâng cao hiệu suất chưng cất người ta có thể dùng hơi nước quá nóng để làm tăng nhiệt độ và áp suất hơi của cấu tử cần tách ra.

Ví dụ, axit miritic ($C_{13}H_{27}COOH$) ở 200°C có áp suất hơi P_2^o = 14,5 *mmHg* được chưng cất với hơi nước quá nóng ở 200°C và áp suất chung 740 *mmHg*.

Ta có $y_1 = \frac{740-14,5}{740} = 0,980$; $y_2 = \frac{14,5}{740} = 0,020$. Khối lượng các cấu tử trong phần ngưng (tính cho 1 *mol* hỗn hợp hơi) như sau :

$$\text{nước} : g_1 = y_1 M_1 = 0,980.18 = 16,64g$$

$$\text{axit} : g_2 = y_2 M_2 = 0,020.228 = 4,56g$$

Như vậy để cất được 1 *kg* axit cần dùng $\frac{16,64}{4,56} = 3,65$ *kg* hơi nước quá nóng ở 200°C.

§39. SỰ PHÂN BỐ CỦA CẤU TỬ THỨ BA GIỮA HAI CHẤT LỎNG ÍT TAN VÀO NHAU, SỰ CHIẾT TỪ DUNG DỊCH

1. Định luật phân bố

Giả thiết ta có một hệ gồm hai chất lỏng không tan hoặc hoà tan hạn chế vào nhau tạo thành hai lớp lỏng là hai dung dịch bão hoà nằm cân bằng với nhau. Nếu ta thêm vào hệ đó cấu tử thứ ba với lượng nhỏ thì thực nghiệm cho thấy cấu tử thứ ba được phân bố trong cả hai pha lỏng với nồng độ khác nhau nhưng tỉ lệ nồng độ đó giữa hai pha là không đổi và không phụ thuộc vào nồng độ. Ví dụ ta đưa brom vào hỗn hợp hai chất lỏng nước và bromofom thì nồng độ brom trong hai pha lỏng như sau :

Số *mol* Br_2 trong một lít nước (C_{H_2O})

	0,0075	0,015	0,022	0,029	0,0366

Số *mol* Br_2 trong 1 lít bromofom (C_{CHBr_3}) :

	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$K_c = \frac{C_{CHBr_3}}{C_{H_2O}}$	66,7	66,7	68,2	69,0	69,5

Như vậy *đối với mỗi nhiệt độ cho sẵn, tỉ số nồng độ của cấu tử thứ ba trong hai pha lỏng cân bằng là một đại lượng không đổi ở các nồng độ khác nhau.* Đó là nội dung của định luật phân bố.

Định luật này do Berthlo tìm ra năm 1872 bằng thực nghiệm và có thể chứng minh như sau. Khi cân bằng thì hoá thế của cấu tử *i* trong hai pha α và β là bằng nhau, $\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta}$, và nếu giả thiết cấu tử *i* trong hai pha tạo thành dung dịch lí tưởng thì ta có :

$$\mu^o_{i\alpha} + RT\ln N_{i\alpha} = \mu^o_{i\beta} + RT\ln N_{i\beta} \qquad (39.1)$$

$$\ln\frac{N_{i\beta}}{N_{i\alpha}} = \frac{\mu^o_{i\alpha} - \mu^o_{i\beta}}{RT} = \ln K_N$$

$$\frac{N_{i\beta}}{N_{i\alpha}} = K_N \qquad (39.2)$$

Ở đây N_i là nồng độ phân số *mol* của cấu tử *i* trong các pha tương ứng. K_N được gọi là hệ số phân bố, K_N chỉ phụ thuộc nhiệt độ. Ở nồng độ bé ta có thể thay N_i trong biểu thức (39.1) bởi C_i (*mol/lít*). Khi đó thay cho (39.2) ta có :

$$\frac{C_{i\beta}}{C_{i\alpha}} = K_C \qquad (39.3)$$

Các hệ thưc (39.2) và (39.3) chỉ đúng nếu kích thước các tiểu phân của cấu tử thứ ba trong hai pha là như nhau.

Trong trường hợp có sự thay đổi kích thước, ví dụ phân tử A trong pha α tồn tại ở dạng đime A_2, còn trong pha β ở dạng đơn phân tử A thì ta sẽ có cân bằng

$$A_2(\alpha) = 2A(\beta) \qquad (39.4)$$

Vì $$\mu A_2(\alpha) = 2\mu_{A(\beta)}$$

do đó tương tự như trên, ta dễ dàng chứng minh được rằng, nếu các dung dịch là lí tưởng thì hệ số phân bố sẽ là :

$$K_N = \frac{N^2_{A(\beta)}}{N_{A_2(\alpha)}} \qquad (39.5)$$

Trong trường hợp chung, nếu dung dịch là loãng và phân tử A liên kết thành tập hợp *m* phân tử (A_m) trong pha α ta sẽ có :

$$K_C = \frac{C^m_{A(\beta)}}{C_{A_m(\alpha)}} \qquad (39.6)$$

Nernst (1890) đã mở rộng định luật phân bố nêu trên cho trường hợp có nhiều cấu tử cùng phân bố trong hai pha lỏng cân bằng : *sự phân bố của mỗi chất tan trong hai*

pha lỏng cân bằng được xác định bởi hệ số phân bố riêng đối với từng chất và không phụ thuộc vào sự có mặt của các chất tan khác.

2. Sự chiết từ dung dịch

Ứng dụng định luật phân bố, người ta có thể tách một chất tan từ dung dịch bằng cách thêm vào đó một dung môi khác không hoà tan vào dung môi đầu. Phương pháp tách như vậy được gọi là *sự chiết từ dung dịch.*

Rõ ràng hiệu quả chiết càng cao nếu hệ số phân bố càng khác đơn vị theo hướng có lợi cho dung môi thứ hai (gọi là tác nhân chiết hay dung môi chiết).

Hệ số phân bố có thể thay đổi có lợi cho dung môi chiết bằng cách thêm vào hệ một số chất. Ví dụ trong việc chiết các axit hữu cơ từ dung dịch nước bằng ete, hiệu quả chiết có thể tăng lên bằng cách thêm vào hệ NaCl hoặc các muối khác. Điều này được giải thích như sau. Axít hữu cơ không phân li trong ete, nhưng lại phân li thành ion trong nước. Sự có mặt của muối có tác dụng chuyển dịch cân bằng về phía axit không phân li, làm cho nồng độ của axit trong ete tăng lên. Người ta gọi đó là *hiệu ứng kết tủa bằng muối hay muối kết.*

Trong nhiều trường hợp chất thêm vào có tác dụng tạo phức của cấu tử cần tách, tạo điều kiện cho việc tách chúng ra khỏi dung dịch bằng dung môi thích hợp.

Việc tính toán cho thấy, với một thể tích cho trước của dung môi chiết, nếu ta chia lượng dung môi đó ra nhiều phần nhỏ và chiết làm nhiều lần thì hiệu quả chiết sẽ cao hơn nhiều so với cách chiết một lần bằng tất cả lượng dung môi.

Thực vậy, giả thiết dung dịch có thể tích $V_1 ml$ chứa g_o gam cấu tử cần tách được chiết bởi $V_2 ml$ dung môi chiết. Hệ số phân bố $K = C_1 / C_2$. Gọi g_1 là chất cần tách còn lại trong dung dịch sau lần chiết đầu, ta có :

$$C_1 = \frac{g_1}{V_1};\ C_2 = \frac{g_o - g_1}{V_2};\ K = \frac{g_1 V_2}{V_1 (g_o - g_1)};$$

do đó :

$$g_1 = g_o \cdot \frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \qquad (39.7)$$

Nếu tiếp tục chiết lần thứ hai bằng $V_2 ml$ dung môi chiết thì lượng g_2 chất cần tách còn lại trong dung dịch sau lần chiết thứ hai là :

$$g_2 = g_1 \cdot \frac{KV_1}{KV_1 + V_2} = g_o \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^2 \qquad (39.8)$$

Tương tự như vậy, sau n lần chiết liên tiếp, mỗi lần bằng $V_2 ml$ dung môi chiết, lượng chất cần tách còn lại trong dung dịch là :

$$g_n = g_o \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n \qquad (39.9)$$

Như vậy lượng chất được chiết ra là :

$$g = g_o - g_n = g_o\left[1-\left(\frac{KV_1}{KV_1+V_2}\right)^n\right] \qquad (39.10)$$

Ví dụ : Có 0,02g iot chứa trong 2*l* dung dịch nước. Tính lượng iot còn lại trọng đó sau khi chiết bằng 50*ml* đisunfua cacbon theo hai cách : 1) chiết 1 lần bằng 50 *ml* CS_2 ; 2) chiết 5 lần, mỗi lần 10 *ml* CS_2. Hệ số phân bố của iot :

$$K = C_{H_2O}/C_{CS_2} = 0,00167$$

Giải. 1) Áp dụng hệ thức (39.7) ta có :

$$g_1 = 0,02\frac{0,00167.2000}{0,00167.2000+50} = 0,00125g$$

tức 6,3% lượng iot trong hệ.

2) Áp dụng hệ thức (39.9) ta có :

$$g_5 = 0,02\left(\frac{0,00167.2000}{0,00167.2000+10}\right)^5 = 0,0000195g$$

tức 0,1% lượng iot trong hệ. Theo cách 2 lượng iot còn lại trong dung dịch ít hơn 65 lần so với cách 1.

§40. CÁC QUY LUẬT VỀ SỰ HOÀ TAN TRONG DUNG DỊCH VÔ CÙNG LOÃNG

1. Quan hệ giữa dung dịch lí tưởng và dung dịch vô cùng loãng

Định luật Henry. Như đã nói, dung dịch lí tưởng là dung dịch tuân theo định luật Raoult (36.25) hoặc (36.32) ở mọi nồng độ. Nhưng tuân theo định luật Raoult không chỉ có dung dịch lí tưởng, mà cả dung môi của các dung dịch thực vô cùng loãng, khi nồng độ của cấu tử thứ hai vô cùng bé. Người ta nói dung dịch vô cùng loãng là dung dịch lí tưởng đối với dung môi. Sở dĩ như vậy, vì theo định luật Raoult, áp suất hơi của cấu tử *i* chỉ phụ thuộc phần *mol* N_i của nó trong dung dịch, có nghĩa là mỗi cấu tử dường như xử sự độc lập, không bị bản chất hoá học của các cấu tử khác chi phối. Ảnh hưởng duy nhất của các cấu tử khác chỉ là sự chiếm chỗ làm cho N_i giảm xuống. Theo ý nghĩa đó thì dung dịch vô cùng loãng bao giờ cũng có thể xem là lí tưởng đối với dung môi, bởi vì tương tác trong dung dịch được quyết định chủ yếu bởi các phân tử dung môi, còn ảnh hưởng của cấu tử thứ hai đến tương tác trong dung dịch có thể bỏ qua.

Như vậy đối với dung môi của dung dịch vô cùng loãng ta có thể viết :

$$p_1 = p_1^o N_1 (N_2 \to 0) \qquad (40.1)$$

Đối với chất tan (cấu tử 2) nếu dung dịch không phải là lí tưởng thì tất nhiên $P_2 \neq P_2^o N_2$. Trong trường hợp này ta có thể chứng minh $P_2 = KN_2 (N_2 \to 0)$. Thật vậy, theo định luật Gibbs – Duhem (35.25) ta có :

$$d\ln P_1 = -\frac{N_2}{N_1} d\ln P_2 \qquad (40.2)$$

Mặt khác theo (40.1) ta có :

$$dp_1 = p_1^o dN_1 = p_1^o d(1 - N_2) = -p_1^o dN_2 \qquad (40.3)$$

Kết hợp 3 hệ thức (40.1) – (40.3) ta có :

$$d\ln P_2 = -\frac{N_1}{N_2} d\ln P_1 = -\frac{N_1}{N_2}\frac{dP_1}{P_1} = \frac{N_1}{N_2}\frac{P_1^o dN_2}{P_1^o N_1} = \frac{dN_2}{N_2} = d\ln N_2$$

Suy ra : $\ln P_2 = \ln N_2 + const$

Nếu kí hiệu const = $\ln k_2$ ta sẽ có :

$$P_2 = k_2 N_2 (N_2 \to 0) \qquad (40.4)$$

Nếu hơi không phải là khí lí tưởng ta phải thay áp suất bằng hoạt áp, khi đó ta có :

$$f_2 = k_2 N_2 (N_2 \to 0) \qquad (40.5)$$

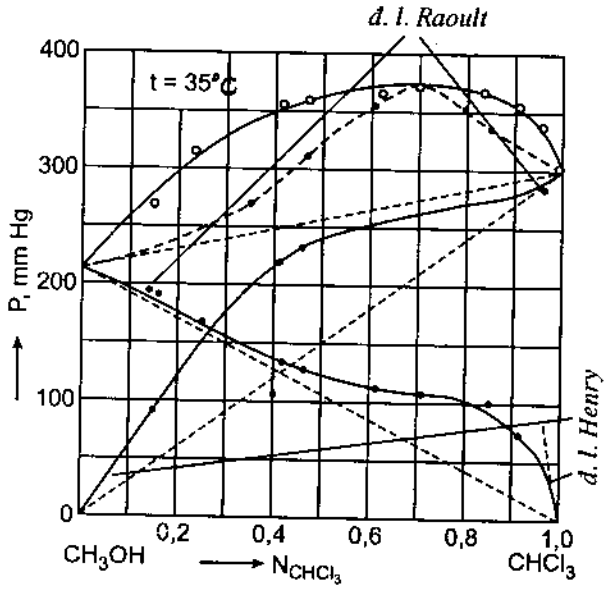
Hệ thức (40.5) là biểu thức nhiệt động chính xác của *định luật Henry* áp dụng cho chất tan trong dung dịch vô cùng loãng. Nếu dung dịch là lí tưởng thì tất nhiên $k_2 = f_2^o$ hoặc $k_2 = P_2^o$.

Để minh hoạ, trên hình (40.1) biểu diễn đồ thị áp suất hơi – thành phần của dung dịch axeton – cacbon sunfua. Các mũi tên chỉ vùng nồng độ tuân theo định luật Raoult (đối với dung môi) và định luật Henry (đối với chất tan). Cả hai định luật đều nêu lên sự phụ thuộc tuyến tính của áp suất hơi P_i vào thành phần dung dịch N_i, nhưng hệ số tỉ lệ trong các định luật là khác nhau. Theo định luật Raoult hệ số tỉ lệ là P_i^o, còn theo định luật Henry hệ số tỉ lệ là $k_2 = k_2 (P, T)$.

2. Sự hoà tan các khí trong chất lỏng

Về bản chất thì dung dịch các khí trong chất lỏng không khác gì các dung dịch lỏng khác, nhưng vì nồng độ của các khí trong chất lỏng thường rất bé nên dung dịch được xếp vào loại dung dịch loãng. Ví dụ đối với các khí như H_2, N_2, CO, C_2, CH_4... ngay ở áp suất lớn, độ tan của chúng cũng rất bé ($N_2 \approx 0{,}00002 - 0{,}0007$). Ngoại lệ là một số

hệ trong đó do tương tác hoá học mạnh của khí với dung môi nên nồng độ các khí đạt được rất lớn. Ví dụ dung dịch khí amoniac hoặc hiđro clorua trong nước.



Hình 40.1. Biểu đồ áp suất hơi - thành phần của hệ metanol - cloroform (minh họa vùng áp dụng các định luật Raoult và Henry).

Lượng khí hoà tan trong một đơn vị thể tích dung dịch bão hoà khi đạt cân bằng giữa pha khí và dung dịch ở nhiệt độ và áp suất không đổi được gọi là *độ tan*. Độ tan của khí thường được biểu diễn bằng các đơn vị nồng độ (phân số *mol, g/l, mol/l*) hoặc bằng hệ số tan α, đó là số thể tích khí hoà tan trong một thể tích dung dịch ở cùng nhiệt độ và áp suất. Trong phạm vi áp dụng định luật Henry (40.4) hệ số tan không phụ thuộc áp suất.

Đối với dung dịch loãng và ở áp suất thấp, độ tan của khí trong dung dịch tuân theo định luật Henry (40.4), trong trường hợp này có thể viết :

$$N_2 = \frac{1}{k_2} P_2 = k_2' P_2 \qquad (40.6)$$

Như vậy : *ở nhiệt độ không đổi độ tan của một khí trong dung môi cho sẵn tỉ lệ với áp suất của khí đó trên dung dịch* (định luật Henry).

Henry đã nêu định luật này trên cơ sở thực nghiệm (1803). Sau đó Dalton (1807) đã chứng minh rằng *đối với một hỗn hợp khí hoà tan trong một chất lỏng thì độ tan của mỗi khí riêng biệt tỉ lệ với áp suất riêng phần của khí đó và hầu như không phụ thuộc vào sự có mặt của các khí khác* (định luật Henry – Dalton). Có thể xem định luật Henry – Dalton là một trường hợp của định luật phân bố của Nernst đã được trình bày ở mục 39.

Nếu pha khí sai lệch khỏi tính chất lí tưởng ta phải sử dụng hệ thức (40.5) trong trường hợp này được viết dưới dạng :

$$N_2 = \frac{1}{k_2} f_2 = k_2' f_2 \qquad (40.7)$$

Độ tan của các khí trong dung dịch phụ thuộc vào nhiều yếu tố : áp suất, nhiệt độ, bản chất của khí và dung môi. Ảnh hưởng của áp suất đến độ tan được biểu diễn bởi định luật Henry.

Về ảnh hưởng của nhiệt độ ta sẽ xét sau, ở đây ta xét ảnh hưởng của bản chất các khí và dung môi.

Để tiện so sánh ảnh hưởng của bản chất các khí đến độ tan người ta đưa ra khái niệm *độ tan lí tưởng*, được định nghĩa là độ tan của khí trong dung dịch lí tưởng.

Như đã nói, đối với dung dịch lí tưởng, hệ số k_2 trong phương trình (40.7) chính là f_2^o (hoạt áp hơi bão hoà của khí hoá lỏng ở cùng nhiệt độ). Nếu ta quy ước áp suất dung dịch bằng 1 *atm* thì có thể chấp nhận $f_2 = P_2 = 1$ *atm*, khi đó hệ thức (40.7) trở thành :

$$N_2 = \frac{f_2}{f_2^o} = \frac{P_2}{f_2^o} = \frac{1}{f_2^o} \qquad (40.8)$$

N_2 ở đây được gọi là độ tan lí tưởng ở áp suất 1 *atm*.

Ví dụ. Áp suất hơi bão hoà của khí Cl_2 và CO_2 hoá lỏng ở 0°C tương ứng bằng 3,66 và 56,2 *atm*, hoạt áp (f_2^o) tương ứng bằng 3,44 và 38,9 *atm*.

Vậy độ tan lí tưởng :

$$N_{Cl_2} = \frac{1}{3,44} = 0,290$$

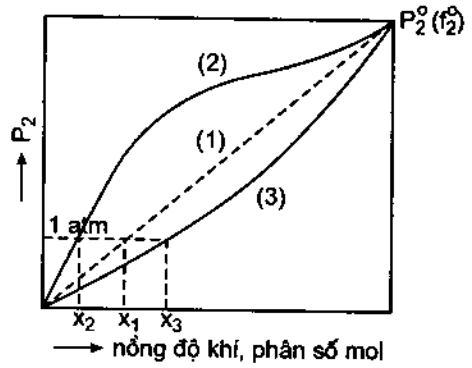
$$N_{CO_2} = \frac{1}{38,9} = 0,0257$$

Độ tan lí tưởng và độ tan trong một số dung môi của một số khí được nêu ra ở bảng 40.1

Bảng 40.1. **Độ tan của một số khí trong các dung môi khác nhau ở 20°C và 1 atm**

Dung môi	Độ tan (phân số *mol* $N_2.10^4$)									
	He	H_2	N_2	CO	O_2	CH_4	C_2H_4	CO_2 0°C	NH_3 0°C	Cl_2 0°C
Lí tưởng $(1/f_2^o)$	–	8	10	12,8	13,2	35	152	257	2380	2900
CCl_4	–	3,27	6,42	8,86	12,0	28,6	147	100	–	2980
Axeton	1,08	2,31	5,92	8,54	9,25	22,3	75	211	–	–
Benzen	0,77	2,61	4,40	6,24	8,16	20,7	107	91	–	–
CH_3OH	0,60	1,57	2,35	3,25	3,18	7,1	–	70	1390	–
H_2O	0,07	0,15	0,12	0,13	0,23	0,24	0,33	7	4810	38

Trên hình 40.2 biểu diễn đồ thị áp suất hơi – độ tan (phân số *mol*N_2) của các khí trong dung dịch ; đường chấm chấm ứng với dung dịch lí tưởng, đường lồi – sai lệch dương, đường lõm – sai lệch âm. Từ đồ thị ta thấy ở áp suất không đổi ($P = 1$ *atm*) chất tan có áp suất sai lệch dương có độ tan bé hơn, còn chất tan sai lệch âm có độ tan lớn hơn so với độ tan lí tưởng ; Từ hệ thức (40.8) ta thấy độ tan lí tưởng không phụ thuộc bản chất dung môi, còn trong dung dịch thực độ tan phụ thuộc vào bản chất, và mức độ tương tác trong dung dịch. Từ bảng 40.1 ta nhận thấy các khí có nhiệt độ tới hạn cao (CO_2, C_2H_4, Cl_2...) có độ tan cao hơn các khí có nhiệt độ tới hạn thấp (H_2, N_2, CO, O_2).



Hình 40.2. Áp suất hơi trên dung dịch lí tưởng (1), sai lệch dương (2) và sai lệch âm (3)

Các khí không phân cực tan mạnh trong dung môi không phân cực, các khí phân cực – trong dung môi phân cực (quy tắc về sự hoà tan giữa các chất tương tự). Trong điều kiện như nhau tính tan phụ thuộc vào lực hút tương hỗ giữa dung môi và chất tan. Nếu lực đó là lực Van der Walls yếu (He) thì độ tan không đáng kể. Ngược lại nếu có tương tác hoá học xảy ra thì độ tan sẽ rất lớn. Ví dụ độ tan lớn của SO_2, NH_3 trong nước gây ra bởi tương tác hoá học và bởi sự hidrat hoá các phân tử này (dẫn đến sự sai lệch âm).

Độ tan của các khí trong nước thường giảm khi thêm các chất điện li, ví dụ các muối. Đó là hiệu ứng "kết tủa bằng muối" hay "muối kết" đã nói ở trên. Hiện tượng này được giải thích : các phân tử nước phân cực định hướng xung quanh các ion của muối tan nên khả năng phân cực hoá các phân tử khí bị giảm làm cho các phân tử khí trong dung dịch dễ thoát ra pha khí.

3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ tan của các chất trong dung dịch

Quy luật về ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ tan của các chất trong dung dịch là chung cho các hệ rắn – lỏng, lỏng – lỏng và khí – lỏng. Vì vậy để đơn giản ta hãy khảo sát hệ rắn – lỏng.

Giả thiết có một chất rắn nguyên chất hoà tan trong chất lỏng. Khi cân bằng ở áp suất và nhiệt độ không đổi, thế đẳng áp G_i của chất rắn nguyên chất bằng thế đẳng áp mol riêng phần G_i của chất rắn tan trong dung dịch có nồng độ bão hoà N_i. Ta có :

$$G_i(P,T) = \overline{G}_i(P,T,N_i) \tag{40.9}$$

Nếu ở P = const ta thay đổi nhiệt độ một khoảng dT thì nồng độ sẽ thay đổi một giá trị dN_i để đảm bảo cho $dG_i = d\overline{G}_i$, nghĩa là

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial T}\right)_{P,N_i} dT + \left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial N_i}\right)_{P,T} dN_i \tag{40.10}$$

vì $(\partial G_i / \partial T)_P = -S_i$ (19.26) và $(\partial \overline{G}_i / \partial T)_{P,N_i} = -\overline{S}_i$ (35.9)

nên ta có : $$(\overline{S}_i - S_i)dT = \left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial N_i}\right)_{P,T} dN_i \tag{40.11}$$

Mặt khác vì hoà tan là quá trình cân bằng nên

$$\overline{S}_i - S_i = \frac{\overline{H}_i - H_i}{T} = \frac{\Delta H_{h.t}}{T} \tag{40.12}$$

So sánh (40.11) và (40.12) ta rút ra :

$$\left(\frac{\partial N_i}{\partial T}\right)_{P,c.bằng} = \frac{\Delta H_{h.t}}{T\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial N_i}\right)_{P,T}} \qquad (40.13)$$

Hệ thức (40.13) là hệ thức chung, biểu diễn sự phụ thuộc của độ tan (nồng độ bão hoà N_i) vào nhiệt độ. Ở đây $\Delta\overline{H}_{h.t} = \overline{H}_i - H_i$ là nhiệt hoà tan vi phân của cấu tử i trong dung dịch bão hoà.

Đối với dung dịch lí tưởng, theo (36.1) ta có :

$$\overline{G}_i \equiv \mu_i = \mu_{i,o}(T,P) + RT\ln N_i \qquad (40.14)$$

hoặc :

$$\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial N_i}\right)_{P,T,n_j} = \frac{RT}{N_i} \qquad (40.15)$$

do đó kết hợp (40.15) và (40.13) ta được :

$$\left(\frac{\partial \ln N_i}{\partial T}\right)_{P,c.bằng} = \frac{\Delta H_{h.t}}{RT^2} \qquad (40.16)$$

Dựa vào hệ thức (40.16) ta có thể giải thích sự phụ thuộc tính tan của các chất khác nhau vào nhiệt độ.

Chất rắn. Đối với chất rắn, quá trình hoà tan có thể xem như gồm hai quá trình : quá trình chuyển pha từ rắn sang lỏng, tức nóng chảy kèm theo nhiệt nóng chảy ($\Delta H_{n.c}$) và quá trình tương tác giữa các phân tử để tạo thành dung dịch (bao gồm sự đứt liên kết giữa các phân tử cùng loại và sự tạo thành liên kết giữa các phân tử khác loại) kèm theo hiệu ứng nhiệt $\Delta H_{d.d}$. Như vậy :

$$\Delta H_{ht} = \Delta H_{n.c} + \Delta H_{d.d}$$

Đối với dung dịch lí tưởng $\Delta H_{dd} = 0$, do đó $\Delta H_{h.t} = \Delta H_{n.c} > 0$. Vì vậy theo hệ thức (40.16) $(\partial \ln N_i/\partial T)_{cb} > 0$, có nghĩa là độ tan của chất rắn trong dung dịch lí tưởng tăng theo nhiệt độ. Nếu dung dịch không lí tưởng, ΔH_{dd} có thể âm hoặc dương, do đó tuỳ theo tương quan giữa độ lớn tuyệt đối của $\Delta H_{n.c}$ và $\Delta H_{d.d}$ mà ΔH_{ht} có thể dương hoặc âm, vì vậy tính tan có thể tăng hoặc giảm theo nhiệt độ.

Chất khí. Đối với sự hoà tan chất khí trong chất lỏng thì nhiệt hoà tan :

$$\Delta H_{h.t} = \Delta H_{(\text{hoá lỏng})} + \Delta H_{dd}$$

Trong dung dịch lí tưởng $\Delta H_{dd} = 0$, do đó $\Delta H_{h.t} = \Delta H_{(\text{hoá lỏng})} < 0$. Vì vậy theo hệ thức (40.16) $(\partial \ln N_i/\partial T) < 0$, có nghĩa là độ tan của chất khí trong dung dịch lí tưởng giảm theo nhiệt độ. Quy luật này thường nghiệm thấy đối với sự hoà tan các chất khí trong chất lỏng nói chung.

Chất lỏng. Đối với hệ lỏng – lỏng nhiệt hoà tan $\Delta H_{h.t} = \Delta H_{dd}$. Ở đây tuỳ theo tương

quan về tương tác giữa các phân tử cùng loại và khác loại mà $\Delta H_{h.t}$ có thể âm hoặc dương, và do đó tính tan có thể tăng hoặc giảm theo nhiệt độ nhưng phổ biến hơn là trường hợp tính tan tương hỗ của các chất lỏng tăng theo nhiệt độ.

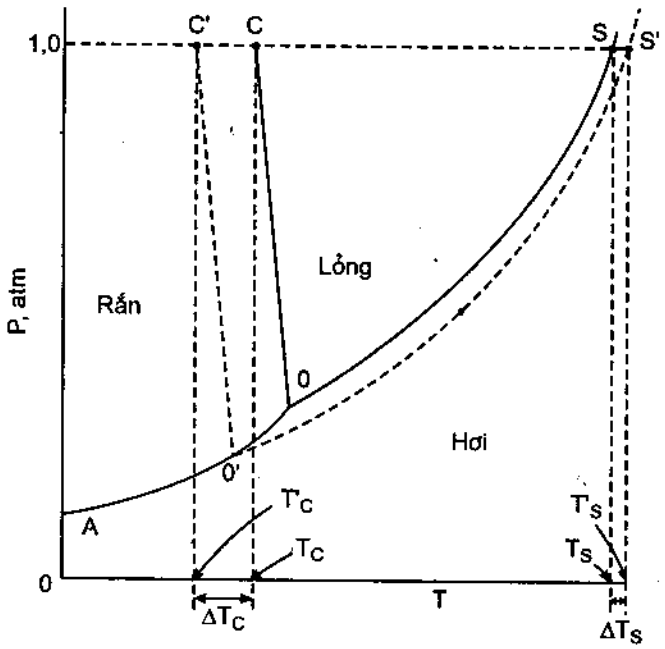
Cuối cùng ta có thể nêu nhận xét về phương trình (40.16). Phương trình này có dạng giống phương trình Clapeyron – Clausius (22.17) và phương trình đẳng áp của phản ứng hoá học (27.3). Sự giống nhau về dạng của các phương trình này thể hiện một bản chất chung : chúng đều biểu diễn sự phụ thuộc vào nhiệt độ của các đại lượng đặc trưng cho trạng thái cân bằng, đó là nồng độ bão hoà N_1 trong phương trình (40.16), áp suất hơi bão hoà P trong phương trình (22.17) và hằng số cân bằng K_p trong phương trình (27.3).

§41. NHIỆT ĐỘ ĐÔNG ĐẶC VÀ NHIỆT ĐỘ SÔI CỦA DUNG DỊCH. PHƯƠNG PHÁP NGHIỆM LẠNH VÀ NGHIỆM SÔI

Khi hoà tan một chất không bay hơi vào một chất lỏng, áp suất hơi bão hoà của chất lỏng sẽ giảm xuống. Nếu dung dịch là vô cùng loãng, dung môi sẽ tuân theo định luật Raoult :

$$P_1 = P_1^o N_1$$

Vì chất tan không bay hơi, nên ta có :



Hình 41.1. Biểu đồ pha của nước.
Đường liền : Nước nguyên chất.
Đường chấm chấm : Nước chứa chất tan không bay hơi (đối chiếu hình 46.3)

$$P_{(dung\ dịch)} = P_1 = P_1^o N_1 \quad (41.1)$$

vì vậy, $P_{(\text{dung dịch})} < P_1^o$, vì $N_1 < 1$. Sự giảm áp suất hơi dẫn đến sự tăng nhiệt độ sôi và giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch. Ta hãy khảo sát các hiện tượng này.

Biểu đồ pha của nước được biểu diễn trên hình 41.1. O là điểm ba của dung môi tinh khiết, O' là điểm ba của dung môi trong dung dịch (đối chiếu hình 46.3). Đối với nước điểm O có toạ độ P = 0,006 *atm*, T = 273,16K.

OA là đường thăng hoa của dung môi (cân bằng rắn – hơi) ; OS và O'S' là đường bay hơi của dung môi và dung dịch (cân bằng lỏng – hơi) ; OC và O'C' là đường nóng chảy của dung môi và dung dịch (cân bằng rắn – lỏng).

Ở áp suất P = 1 *atm*, điểm sôi của dung môi tinh khiết là T_S, của dung dịch là T_S', còn điểm chảy của dung môi tinh khiết là T_c, của dung dịch là T_c'. Ta thấy rằng sự có mặt của chất tan không bay hơi làm cho áp suất hơi trên dung dịch giảm xuống (đường chấm chấm trên hình vẽ) so với dung môi tinh khiết (đường liền). Kết quả dẫn đến sự tăng nhiệt độ sôi (ΔT_S) và sự giảm nhiệt độ nóng chảy (ΔT_c) của dung dịch. Dựa vào sự tăng điểm sôi hoặc sự hạ điểm chảy của dung dịch ta có thể xác định được khối lượng phân tử của chất tan không bay hơi M_2. Đó là nội dung của phương pháp nghiệm sôi và nghiệm lạnh. Mối quan hệ giữa ΔT_S (ΔT_c) và M_2 có thể thiết lập như sau :

1. Phương pháp nghiệm sôi

Đối với cân bằng lỏng – hơi thì hoá thế của cấu tử i trong 2 pha phải bằng nhau. Trong trường hợp dung dịch chứa chất tan không bay hơi thì hoá thế của dung môi trong 2 pha lỏng và hơi là như nhau :

$$\mu_l = \mu_h \tag{41.2}$$

Vì dung dịch loãng bao giờ cũng là lí tưởng đối với dung môi, nên theo (36.1) ta có

$$\mu_l = \mu_1 = \mu_1^o + RT\ln N_1 \tag{41.3}$$

Trong đó μ_1^o – hoá thế của dung môi tinh khiết ở cùng nhiệt độ và áp suất như dung dịch ; N_1 – phân số *mol* của dung môi.

Từ 2 hệ thức trên suy ra

$$\frac{\mu_h}{T} - \frac{\mu_1^o}{T} = R\ln N_1 \tag{41.4}$$

Lấy đạo hàm (41.4) theo T ở áp suất không đổi ta có :

$$\frac{\partial\left(\frac{\mu_h}{T}\right)}{\partial T} - \frac{\partial\left(\frac{\mu_1^o}{T}\right)}{\partial T} = \frac{R\partial \ln N_1}{\partial T} \tag{41.5}$$

Mặt khác theo hệ thức (23.11) có thể viết :

$$\partial\left(\frac{G}{T}\right) = -\frac{H}{T^2}dT \tag{41.6}$$

và nếu lưu ý hoá thế là thế đẳng áp *mol*, $\mu = \overline{G}$, hệ thức (41.5) trở thành

$$-\frac{\overline{H}_h - \overline{H}_1^o}{T^2} = R\frac{\partial \ln N_1}{\partial T} \tag{41.7}$$

Ở đây $\overline{H}_h$ là entanpi mol của hơi, $\overline{H}_1^o$ là entanpi *mol* của nước lỏng tinh khiết, do đó $\overline{H}_h - \overline{H}_1^o = \Delta\overline{H}_{hh}$ là nhiệt hoá hơi. Vì vậy

$$\frac{\partial \ln N_1}{\partial T} = \frac{-\Delta\overline{H}_{hh}}{RT^2} \tag{41.8}$$

Vì khoảng tăng nhiệt độ sôi ΔT_s không lớn có thể xem $\Delta\overline{H}_{hh}$ không phụ thuộc T, nếu lấy tích phân (41.8) từ T_o là nhiệt độ sôi của dung môi tinh khiết khi $N_1 = 1$, $\ln N_1 = 0$, đến T là nhiệt độ sôi của dung dịch có phần *mol* dung môi N_1 ta sẽ có :

$$-\int_0^{\ln N_1} d\ln N_1 = \int_{T_o}^{T} \frac{\Delta\overline{H}_{hh}}{RT^2} dT$$

$$-\ln N_1 = \frac{\Delta\overline{H}_{hh}(T - T_o)}{RTT_o} \simeq \frac{\Delta\overline{H}_{hh}\Delta T_s}{RT_o^2} \qquad (41.9)$$

Đối với dung dịch loãng $-\ln N_1$ có thể phân tích thành chuỗi hàm mũ đối với N_2 (phần *mol* chất tan) :

$$-\ln N_1 = -\ln(1 - N_2) = N_2 + \frac{1}{2}N_2^2 + \frac{1}{3}N_2^3 + \ldots$$

N_2 là phần *mol* chất tan, với dung dịch loãng $N_2 << 1$ nên có thể bỏ qua các số hạng thứ hai, thứ ba... trong chuỗi,

$$-\ln N_1 \simeq N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \simeq \frac{n_2}{n_1},$$

do đó từ (41.9) ta được :

$$\Delta T_s = \frac{n_2}{n_1}\frac{RT_o^2}{\Delta\overline{H}_{hh}} \qquad (41.10)$$

Người ta thường quy ước lấy lượng dung môi là 1000g, khi đó $n_1 = 1000/M_1$ (M_1 – khối lượng phân tử dung môi), và $n_2 = m$ là nồng độ molan. Trong trường hợp này hệ thức (41.10) trở thành :

$$\Delta T_s = \frac{RT_o^2 M_1 m}{1000\Delta\overline{H}_{hh}} = E.m \qquad (41.11)$$

Trong đó

$$E = \frac{RT_o^2 M_1}{1000\Delta\overline{H}_{hh}} \qquad (41.12)$$

E có tên gọi là *hằng số nghiệm sôi*. Hằng số nghiệm sôi của các dung môi khác nhau được dẫn ra ở bảng 41.1.

Dựa vào hệ thức (41.11) ta có thể xác định được khối lượng phân tử chất tan M_2.

Gọi g_2 là số gam chất tan trong g_1 gam dung môi, số mol chất tan là g_2/M_2, nồng độ molan là $m = 1000g_2/M_2g_1$, thay m vào (41.11) ta được :

$$\Delta T_s = E\ m = E.\frac{1000g_2}{M_2 g_1} \qquad (41.13)$$

Theo (41.13) tính được M_2 khi biết ΔT_s.

Ví dụ 1. Tính hằng số nghiệm sôi của nước, cho biết ở áp suất 1 atm nước sôi ở 100°C, nhiệt hoá hơi 539,7 cal/g, khối lượng phân tử 18,02 g/mol.

Giải. Theo (41.12) ta có :

$$E = \frac{(1,987)(373,15)^2(18,02)}{(1000)(18,02)(539,7)} = 0,513\ K.mol^{-1}$$

Ví dụ 2. Dung dịch chứa 5g urê trong 75g nước sôi ở 100,569°C dưới áp suất 1 atm. Tính khối lượng phân tử urê. Hằng số nghiệm sôi của nước E = 0,513K.mol^{-1}.

Giải. Theo (41.11) ta có :

$$\Delta T_s = Em = (0,513)\left(\frac{5}{M_2}\right)\left(\frac{1000}{75}\right) = 0,569$$

$$M_2 = 60,06.$$

2. Phương pháp nghiệm lạnh

Trong trường hợp giảm nhiệt độ nóng chảy của dung dịch ta phải xét cân bằng rắn – lỏng. Thay cho (41.2) ở đây ta có :

$$\mu_r = \mu_1 \tag{41.14}$$

Theo cách chứng minh giống như trường hợp tăng nhiệt độ sôi, ta dễ dàng đi đến hệ thức

$$-\frac{\overline{H}_r - \overline{H}_1^o}{T^2} = R\frac{\partial ln N_1}{\partial T} \tag{41.15}$$

Ở đây $\overline{H}_r$ là entanpi mol của chất rắn, $\overline{H}_1^o$ là entanpi mol của chất lỏng tinh khiết, do đó $\overline{H}_1^o - \overline{H}_r = \Delta\overline{H}_{nc}$ là nhiệt nóng chảy. Vì vậy

$$\frac{\partial ln N_1}{\partial T} = \frac{\Delta\overline{H}_{nc}}{RT^2} \tag{41.16}$$

Việc lấy tích phân từ T_o là nhiệt độ nóng chảy của dung môi tinh khiết đến T là nhiệt độ nóng chảy của dung dịch cho kết quả :

$$lnN_1 = \frac{\Delta\overline{H}_{nc}(T - T_o)}{RTT_o} \simeq -N_2 \simeq -\frac{n_2}{n_1}$$

$$\frac{\Delta\overline{H}_{nc}(T_o - T)}{RT_o^2} \simeq \frac{n_2}{n_1}$$

$$\Delta T_n = T_o - T = \frac{n_2}{n_1}\frac{RT_o^2}{\Delta\overline{H}_{nc}} \tag{41.17}$$

Thay $n_1 = 1000/M_1$, $n_2 = m$ (nồng độ molan) ta được :

$$\Delta T_c = \frac{RT_o^2 M_1 m}{1000\Delta\overline{H}_{nc}} = K.m \qquad (41.18)$$

trong đó

$$K = \frac{RT_o^2 M_1}{1000\Delta\overline{H}_{nc}} \qquad (41.19)$$

K có tên gọi là *hằng số nghiệm lạnh*. Hằng số nghiệm lạnh của các dung môi khác nhau được dẫn ra ở bảng (41.1). Cũng như trên, nếu dung dịch gồm g_2 gam chất tan trong g_1 gam dung môi thì nồng độ molan $m = 1000g_2/M_2g_1$, do đó (41.18) trở thành

$$\Delta T_c = K.m = K\frac{1000g_2}{M_2 g_1} \qquad (41.20)$$

Theo (41.20) ta tính được M_2 khi biết ΔT_c.

Ví dụ 3. Tính hằng số nghiệm lạnh của nước, cho biết ở áp suất 1 *atm* nước nóng chảy ở 0°C, nhiệt nóng chảy 79,7 cal/g, khối lượng phân tử 18,02.

Giải. Theo (41.19) ta có :

$$K = \frac{(1,987)(273,15)^2(18,02)}{(1000)(18,02)(79,7)} = 1,86\ K.mol^{-1}$$

Ví dụ 4. Tính khối lượng phân tử của hiđrocacbon mạch thẳng khi hoà tan 0,81g chất đó trong 190 gam etylen bromua (K = 12,5) thì nhiệt độ nóng chảy giảm 0,53°C.

Giải. Theo (41.20) ta có :

$$M_2 = K\frac{1000g_2}{g_1.\Delta T_c} = \frac{(12,5)(1000)(0,81)}{(190)(0,53)} = 1000\ (n\text{–heptan})$$

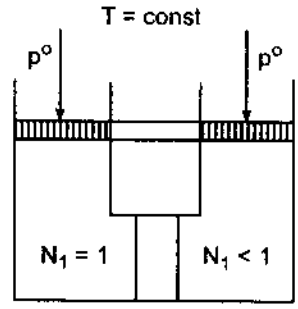
So sánh hai phương pháp nghiệm lạnh và nghiệm sôi thì phương pháp đầu cho kết quả chính xác hơn vì hai lí do. Một là hằng số nghiệm lạnh nói chung lớn hơn hằng số nghiệm sôi (ý nghĩa của các hằng số này là độ hạ mol của điểm chảy và độ tăng mol của điểm sôi). Vì vậy để tăng độ chính xác trong việc xác định ΔT_c người ta thường chọn dung môi có hằng số K lớn như camfora (long não $C_{10}H_{16}O$) hoặc camfen ($C_{10}H_{16}$) (phương pháp Rast). Hai là việc xác định điểm chảy dễ chính xác hơn điểm sôi. Muốn đo điểm sôi của dung dịch cần nhúng bầu nhiệt kế vào trong chất lỏng. Nếu để bầu nhiệt kế trong pha hơi trên bề mặt dung dịch thì, như Faraday đã nhận xét, nhiệt kế chỉ điểm sôi của dung môi.

Bảng 41.1. **Các hằng số nghiệm lạnh (K) và nghiệm sôi (E)**

Dung môi	Điểm sôi (°C)	E (độ/mol)	Điểm chảy (°C)	K (độ/mol)
CH_3COOH	118,1	2,93	17	3,9
Axeton	56,0	1,71	–	–
Benzen	80,2	2,53	5,4	5,12
Clorofom	61,2	3,63	–	–
Etanol	78,3	1,22	–	–
Etyl bromua	–	–	10	12,5
Đietyl ete	34,4	2,02		
Naphtalen	–	–	80	6,8
Tribromphenol	–	–	95	20,4
Nước	100	0,51	0	1,86
Antraxen	–	–	213	11,65
Camfora	204	6,09	178,4	40
Hexan	68,7	2,78	–	–
CCl_4	76,7	5,3	–24,7	29,8

§42. ÁP SUẤT THẨM THẤU

Giả thiết một dung dịch có nồng độ chất tan N_2 được ngăn cách với dung môi tinh khiết bởi một màng chỉ cho dung môi mà không cho chất tan đi qua (màng bán thấm) (xem hình 42–1). Vì trong dung dịch $N_1 < 1$ nên hoạt áp của dung môi tinh khiết lớn hơn hoạt áp của dung môi trong dung dịch, hoặc $G_1 > \overline{G}_1$. Vì vậy nếu dung môi và dung dịch ở cùng áp suất và nhiệt độ thì dung môi sẽ đi qua màng bán thấm sang phía dung dịch. Hiện tượng đó được gọi là sự *thẩm thấu*. Để dung môi không thể đi qua màng bán thấm cần đặt lên dung dịch một áp suất lớn hơn. Áp suất dư π bằng hiệu áp suất ở hai phía của màng bán thấm cần có để hiện tượng thẩm thấu không xảy ra được gọi là *áp suất thẩm thấu*.



Hình 42.1. Màng bán thấm và áp suất thẩm thấu.

Hiện tượng thẩm thấu được phát hiện từ năm 1748, nó có vai trò lớn trong sinh vật. Màng tế bào, da, bong bóng và những màng nhân tạo khác đều có tính bán thấm. Sự bán thấm xảy ra bởi các lỗ của màng có kích thước lớn hơn phân tử dung môi nhưng bé hơn phân tử chất tan. Nhờ hiện tượng thẩm thấu mà nước có thể thấm qua màng vào trong các tế bào động và thực vật, tạo ra áp suất thuỷ tĩnh cần thiết để tăng độ bền và độ dẻo của các mô. Áp suất thẩm thấu cân bằng của dịch tế bào có thể đạt tới 4 – 20*atm*.

Những thí nghiệm đầu tiên đo áp suất thẩm thấu được tiến hành bởi nhà thực vật học Pfeifer năm 1877. Phân tích các dữ kiện của Pfeifer về áp suất thẩm thấu của dung dịch

đường, Van't Hoff đã tìm thấy rằng, đối với dung dịch rất loãng thì sự phụ thuộc của áp suất thẩm thấu vào nồng độ và nhiệt độ tuân theo phương trình :

$$\pi = C_2 RT \tag{42.1}$$

(C_2 là nồng độ chất tan, *mol/l*. Phương trình này có dạng giống phương trình khí lí tưởng. Tuy nhiên áp suất thẩm thấu π có bản chất hoàn toàn khác với áp suất khí P thông thường, sự giống nhau về dạng các phương trình chỉ là ngẫu nhiên. Chẳng hạn, áp suất của khí thực nói chung bé hơn áp suất khí lí tưởng (do có sự hút nhau giữa các phân tử), nhưng áp suất thẩm thấu của dung dịch thực lớn hơn nhiều so với dung dịch lí tưởng. Nhưng chính sự trùng hợp ngẫu nhiên này, cùng với định luật Raoult đã kích thích sự nghiên cứu lí thuyết nhiệt động về dung dịch lí tưởng trong thế kỉ 19.

Bây giờ ta xét về mặt nhiệt động hiện tượng thẩm thấu.

Động lực của quá trình thẩm thấu là sự chênh lệch thế đẳng áp G_1 của dung môi tinh khiết và $\overline{G}_1$ của dung môi trong dung dịch. Quá trình thẩm thấu xảy ra chừng nào

$$\overline{G}_1(P^o, T, N_1) < G_1(P^o, T)$$

Để sự thẩm thấu không xảy ra, cần đặt lên dung dịch một áp suất $P = P^o + \pi$ (π – áp suất thẩm thấu), sao cho :

$$\overline{G}_1(P, T, N) = G_1(P^o, T) \tag{42.2}$$

Việc chuyển áp suất từ P^o đến P làm cho thế đẳng áp chuyển từ giá trị $\overline{G}_1$ đến G_1, có nghĩa là theo hệ thức (35.10) ta có thể viết :

$$G_1 - \overline{G}_1 = \int_{p^o}^{p} \overline{V}_1 dp \tag{42.3}$$

Đối với dung dịch lí tưởng, thì theo hệ thức (40.14) ta có thể viết :

$$\overline{G}_1 = \mu_1 = \mu_1^o + RT \ln N_1 \text{ (dung dịch)}$$

và $$G_1 = \mu_1^o \qquad \text{(dung môi)}$$

do đó : $$G_1 - \overline{G}_1 = -RT \ln N_1 \tag{42.4}$$

Kết hợp (42.3) và (42.4) ta được :

$$-RT \ln N_1 = \overline{V}_1 (P - P^o) \tag{42.5}$$

Ta có thể thay $\overline{V}_1 = V_1^o$, vì sự hình thành dung dịch lí tưởng không kèm theo sự thay đổi thể tích, và $P - P^o = \pi$ kết quả nhận được :

$$-RT \ln N_1 = V_1^o \pi \tag{42.6}$$

Dựa vào định luật Raoult $P_1 = P_1^o N_1$ ta nhận được :

$$V_1^o \pi = RT \ln \frac{P_1^o}{P_1} \tag{42.7}$$

Các hệ thức này được áp dụng đối với dung dịch lí tưởng có nồng độ bất kì, nhưng đó chưa phải là phương trình Van't Hoff (42.1). Chỉ đối với dung dịch rất loãng ($N_2 << 1$), khi chấp nhận :

$$-lnN_1 = -ln(1-N_2) \simeq N_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2} \simeq \frac{n_2}{n_1}$$

thì hệ thức (42.6) trở thành :

$$\pi = \frac{n_2 RT}{n_1 V_1^o} \qquad (42.8)$$

vì $n_2 << n_1$ nên $n_1 V_1^o \simeq V$ là thể tích dung dịch, và thay $n_2 / V = C_2 (mol/l)$ là nồng độ chất tan, ta được :

$$\pi = C_2 RT \qquad (42.9)$$

Đó là phương trình Van't Hoff (42.1). Như vậy có thể nói áp suất thẩm thấu của dung dịch rất loãng có trị số bằng áp suất mà các phân tử chất tan có thể tạo ra nếu giả thiết chúng tồn tại ở dạng khí lí tưởng và chiếm thể tích bằng thể tích dung dịch ở nhiệt độ đã cho.

Ví dụ. Tính áp suất thẩm thấu của dung dịch đường có nồng độ 1*mol/l* trong nước. Cho biết ở 30°C áp suất hơi trên dung dịch bằng 31,207 *mmHg*. Áp suất hơi của nước ở 30° bằng 31,824 *mmHg*.

Giải. Áp dụng hệ thức (42.7) ta có :

$$\pi = \frac{RT}{V_1^o} ln \frac{P_1^o}{P_1} = \frac{0,082.303,15.2,303}{0,018} lg \frac{31,824}{31,207} = 26,9\ atm$$

Áp dụng hệ thức (42.9) ta có :

$$\pi = C_2 RT = 0,082\ .\ 303,15 = 24,8\ atm.$$

Như vậy việc áp dụng công thức gần đúng đối với dung dịch loãng cho kết quả thấp hơn giá trị $\pi = 26,9\ atm$ tính theo phương trình (42.7) chính xác hơn.

§43. HOẠT ĐỘ

1. Định nghĩa hoạt độ và hệ số hoạt độ

Hoá thế của cấu tử i trong hỗn hợp khí lí tưởng phụ thuộc vào áp suất riêng p_i theo hệ thức :

$$\mu_i = \mu_i^o + RT ln\, p_i \text{ (khí lí tưởng)} \qquad (43.1)$$

Khi chuyển qua khí thực, muốn giữ nguyên dạng hệ thức (43.1) ta phải thay áp suất p_i bằng hoạt áp f_i và viết :

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln f_i \text{ (khí thực)} \qquad (43.2)$$

Cũng tương tự như vậy, nếu hoá thế của cấu tử i trong dung dịch lí tưởng phụ thuộc vào nồng độ N_i của cấu tử đó theo hệ thức :

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln N_i \text{ (dd lí tưởng)} \qquad (43.3)$$

thì khi chuyển qua dung dịch thực, ta phải thay nồng độ bằng một đại lượng gọi là hoạt độ, kí hiệu a và viết :

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \text{ (dd thực)} \qquad (43.4)$$

Hệ thức (43.4) được dùng để định nghĩa khái niệm hoạt độ nhiệt động hay gọi tắt là *hoạt độ*.

Như vậy cũng như hoạt áp, hoạt độ có thể xem là nồng độ hiệu dụng phản ánh một cách *hình thức* và tổng thể các tương tác phức tạp ở trong dung dịch thực so với dung dịch lí tưởng (tương tác giữa các phân tử cùng loại và khác loại, sự solvat hoá, tương tác tĩnh điện, yếu tố năng lượng, yếu tố entropi, v.v...).

Cần lưu ý là hoạt độ thường thay thế nồng độ trong các phương trình nhiệt đông đặc trưng cho sự cân bằng, ví dụ cân bằng hoá học và điện hoá, sự phân bố giữa các pha, v.v...

Chẳng hạn hoạt độ có thể thay nồng độ trong phương trình biểu diễn định luật phân bố (39.2) :

$$K = \frac{a_{i\alpha}}{a_{i\beta}} \qquad (43.5)$$

Định luật phân bố viết ở dạng (43.5) có thể áp dụng cho mọi hệ thức mà không cần viết thêm số mũ m để kể đến tính không lí tưởng của hệ như trong phương trình (39.6).

Tỉ số giữa hoạt độ của cấu tử i và nồng độ của nó được gọi là *hệ số hoạt độ*, kí hiệu γ. Tuỳ theo cách biểu diễn nồng độ mà người ta phân biệt :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{N_i}\ ;\ \gamma_i' = \frac{a_i}{C_i}\ ;\ \gamma_i'' = \frac{a_i}{m_i} \qquad (43.6)$$

Sự liên hệ giữa $\gamma_i, \gamma_i', \gamma_i''$ có thể tìm được từ tương quan giữa N_i, C_i và m_i. Trong dung dịch vô cùng loãng các hệ số này gần như trùng nhau, vì vậy ở đây ta chỉ dùng một hệ số đại diện là γ_i, và chỉ khảo sát hệ số hoạt độ của chất không điện li, còn hệ số hoạt độ của chất điện li sẽ được khảo sát trong phần điện hoá học.

Hoạt độ phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất và nồng độ, nhưng không phụ thuộc cách biểu diễn nồng độ, còn hệ số hoạt độ phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất và cách biểu diễn nồng độ.

2. Ý nghĩa của hệ số hoạt độ

Thay giá trị $a_i = \gamma_i N_i$ theo hệ thức (43.6) vào hệ thức (43.4) ta có :

$$\mu_i = \mu_i^o + RT\ln N_i + RT\ln\gamma_i (\text{dd. thực}) \qquad (43.7)$$

Trừ hai hệ thức (43.7) và (43.3) cho nhau ta rút ra :

$$\Delta\mu_i = \mu_i (\text{dd thực}) - \mu_i (\text{dd lí tưởng}) = RT\ln\gamma_i \qquad (43.8)$$

vì hoá thế $\mu_i \equiv \overline{G}_i$ là thế đẳng áp *mol* riêng phần, do đó $\Delta\mu_i = \Delta\overline{G}_i = RT\ln\gamma_i$ là công chuyển 1 *mol* cấu tử i từ dung dịch lí tưởng sang dung dịch thực ở T, P = const. Nếu dung dịch thực tiến gần đến lí tưởng thì $\ln\gamma_i \approx 0$ tức $\gamma_i \approx 1$. Vậy đối với dung dịch lí tưởng $\gamma_i = 1$ và $a_i = N_i$.

Hệ thức (43.8) có thể viết dưới dạng :

$$RT\ln\gamma_i = \overline{\Delta G}_i = \overline{\Delta H}_i - T\overline{\Delta S}_i \qquad (43.9)$$

Như vậy tính không lí tưởng của dung dịch ($\gamma_i \neq 1$) gây ra bởi yếu tố năng lượng và yếu tố entropi. Về mặt này người ta thường chia dung dịch thực thành hai loại : dung dịch điều hoà và dung dịch vô nhiệt.

Dung dịch được gọi là *điều hoà* nếu $\Delta\overline{H}_i \neq 0$ nhưng $\Delta\overline{V}_i = 0$ và $\Delta\overline{S}_i = 0$, nghĩa là :

$$RT\ln\gamma_i = \Delta\overline{H}_i (\text{dd điều hoà}) \qquad (43.10)$$

Như vậy việc chuyển từ dung dịch lí tưởng sang dung dịch điều hoà kèm theo hiệu ứng nhiệt nhưng thể tích và entropi không thay đổi (ΔS dd lí tưởng = ΔS dd thực).

Trái lại, nếu $\Delta\overline{H}_i = 0$ (tức $\Delta H_{d.d} = 0$) nhưng $\Delta\overline{S}_i \neq 0$ (ΔS dd lí tưởng $\neq \Delta S$ dd thực) và thường $\Delta\overline{V}_i \neq 0$ thì dung dịch được gọi là *vô nhiệt*. Ví dụ dung dịch các chất cao phân tử trong các dung môi có bản chất hoá học gần với chất tan. Trong trường hợp này :

$$R\ln\gamma_i = -\Delta\overline{S}_i = -[\overline{S}_i (\textit{thực}) - \overline{S}_i \ (\textit{lí tưởng})] \qquad (43.11)$$

Trong trường hợp chung, ví dụ đối với dung dịch các chất điện li, thì $\Delta\overline{H}_i \neq 0$ và $\Delta\overline{S}_i \neq 0$, do đó hệ số hoạt độ phụ thuộc cả hai yếu tố năng lượng và entropi theo hệ thức (43.9). Như vậy, hệ số hoạt độ là thước đo sự sai lệch của dung dịch thực khỏi tính lí tưởng.

3. Các phương pháp tính hoạt độ

Có thể tính được hoạt độ dựa vào các tính chất khác nhau của dung dịch : áp suất hơi bão hoà, độ hạ điểm chảy và độ tăng điểm sôi của dung dịch, các hiện tượng thẩm thấu và điện hoá trong dung dịch. Sau đây ta khảo sát một vài phương pháp.

a) Tính hoạt độ qua áp suất hơi bão hoà. Đối với hỗn hợp các chất dễ bay hơi, phương pháp đơn giản nhất là tính hoạt độ qua áp suất hơi bão hoà (nếu hơi là khí lí tưởng) hoặc hoạt áp (nếu hơi là khí thực).

Xét cân bằng giữa pha lỏng (dung dịch thực) và pha hơi (hỗn hợp khí lí tưởng) ta có :

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,h}$$

hoặc theo (43.1) và (43.4) ta có :

$$\mu^o_{i,l} + RT \ln a_i = \mu^o_{i,h} + RT \ln p_i \tag{43.12}$$

Viết hệ thức (43.12) đối với cấu tử i tinh khiết : ($a_i = N_i = 1$, $P_i = P_i^o$) ta có :

$$\mu^o_{i,l} = \mu^o_{i,h} + RT \ln p_i^o \tag{43.13}$$

Trừ hai hệ thức trên cho nhau ta được :

$$RT \ln a_i = RT \ln \frac{p_i}{p_i^o} \tag{43.14}$$

hoặc : $$a_i = \frac{p_i}{p_i^o} \tag{43.15}$$

Trong trường hợp hơi bão hoà là hỗn hợp khí thực ta thay áp suất p_i bằng hoạt áp f_i và nhận được các hệ thức tương tự :

$$RT \ln a_i = RT \ln \frac{f_i}{f_i^o} \tag{43.16}$$

và $$a_i = \frac{f_i}{f_i^o} \tag{43.17}$$

Dựa vào hệ thức (43.17) đôi khi người ta định nghĩa hoạt độ là hoạt áp tương đối. Tuy nhiên hệ thức (43.17) chỉ nêu lên một phương pháp xác định hoạt độ đối với cấu tử dễ bay hơi chứ không phản ánh ý nghĩa vật lí của hoạt độ. Chỉ có hệ thức (43.4) mới nêu đúng ý nghĩa của hoạt độ.

Đối với hệ số hoạt độ, kết hợp các hệ thức (43.6), (43.15) và (43.17) ta có :

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{N_i} = \frac{f_i}{f_i^o N_i} = \frac{P_i}{P_i^o N_i} \tag{43.18}$$

Thực chất của việc xác định hệ số hoạt độ γ_i theo (43.18) là so sánh hoạt áp thực f_i và hoạt áp của cấu tử đó trong dung dịch lí tưởng.

$$f_i^{lt} = f_i^o N_i \tag{43.19}$$

Trong đó hoạt áp được giả thiết phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ N_i.

Trong thực tế có 2 cách chọn dung dịch lí tưởng, cách thứ nhất dựa vào định luật Raoult và cách thứ hai dựa vào định luật Henry như được minh hoạ trên hình 43.1.

Cách I. (Dựa trên định luật Raoult).

Theo cách này, đối chiếu hệ thức (43.18) và hình (43.1) ta có :

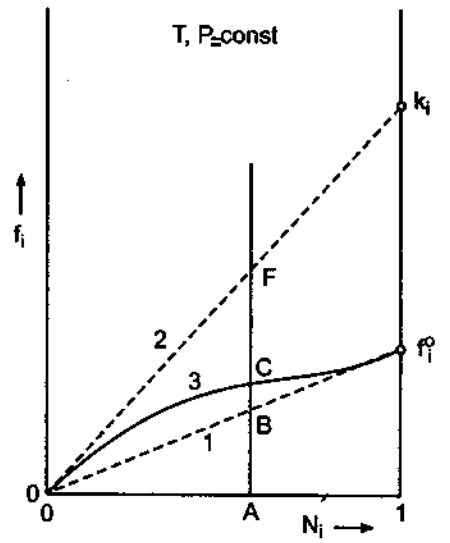
$$\gamma_i = \frac{f_i}{f_i^o N_i} = \frac{CA}{BA} \qquad (43.20)$$

Vì định luật Raoult được tuân theo khi $N_i \to 1$ cho nên đường (3) tiếp tuyến với đường (1) khi $N_i \to 1$, nghĩa là

$$\lim_{N_i \to 1} (f_i / N_i) = f_i^o \qquad (43.21)$$

hoặc

$$\lim_{N_i \to 1} \gamma_i = 1 \qquad (43.21')$$



Hình 43.1. Sự phụ thuộc hoạt áp vào nồng độ
(1) Theo định luật Raoult
(2) Theo định luật Henry
(3) Hoạt áp thực.

f_i^o được gọi là hoạt áp của trạng thái tiêu chuẩn. Trong trường hợp này, đó là trạng thái của cấu tử i nguyên chất ở cùng nhiệt độ với dung dịch.

Cách II (Dựa trên định luật Henry).

Theo cách này, đối chiếu hệ thức (43.18) và hình (43.1) ta có :

$$\gamma_i' = \frac{f_i}{f_i^o N_i} = \frac{f_i}{k_i N_i} = \frac{CA}{FA} \qquad (43.22)$$

Ở đây $f_i^o = k_i$ là hệ số trong phương trình Henry. Vì phương trình Henry chỉ được tuân theo ở nồng độ rất loãng, cho nên đường (3) tiếp tuyến với đường (2) khi $N_i \to 0$, nghĩa là

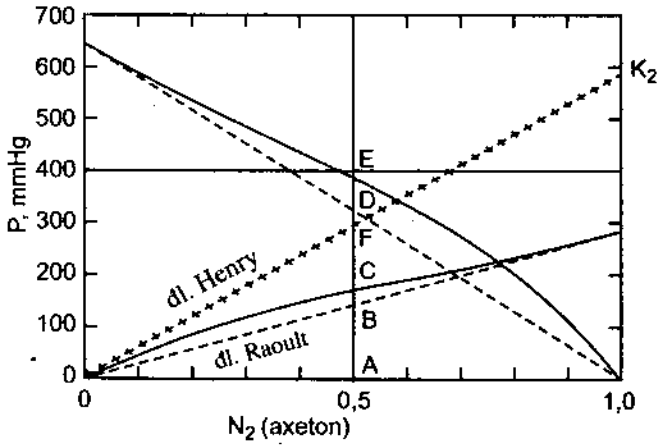
$$\lim_{N_i \to 0} (f_i / N_i) = k_i \qquad (43.23)$$

hoặc

$$\lim_{N_i \to 0} \gamma_i' = 1 \qquad (43.23')$$

Trạng thái có hoạt áp $f_i^o = k_i$ cũng được gọi là trạng thái tiêu chuẩn, tuy nhiên trong trường hợp này đó là một trạng thái giả định không có thực, khi ta gán cho cấu tử *i* tinh khiết một hoạt áp $f_i^o = k_i$.

Tóm lại theo cách I hệ số hoạt độ γ_i được tính trên cơ sở sai lệch của áp suất hơi p_i hoặc hoạt áp f_i so với định luật Raoult. Theo cách II, γ_i' được tính trên cơ sở sai lệch của p_i hoặc f_i so với định luật Henry.



Hình 43.2. Áp suất hơi riêng phần trên dung dịch ete – axeton ở 30°C.

$$\gamma_1 = \frac{P_1}{P_1^o N_1} = \frac{AE}{AD} = 1{,}21 \text{ (ete)}$$

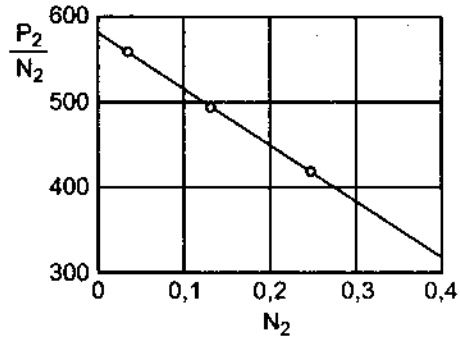
$$\gamma_2 = \frac{P_2}{P_2^o N_2} = \frac{AC}{AB} = 1{,}19 \text{ (axeton)}$$

Sự tính toán tương tự đối với các nồng độ khác cho kết quả ghi ở bảng 43.1. Ta nhận thấy đối với mỗi cấu tử khi $N_i \to 1$ thì $\gamma_i \to 1$ phù hợp với điều kiện (43.21'). Lúc này các đường cong áp suất hơi tiếp tuyến với đường thẳng biểu diễn định luật Raoult.

Ví dụ 1. Áp suất hơi bão hoà của hỗn hợp ete – axeton phụ thuộc phân số *mol* axeton trong dung dịch được biểu diễn trên hình 43.2. Hãy xác định hệ số hoạt độ của mỗi cấu tử ở các nồng độ khác nhau theo cách I và cách II.

Giải. Gọi ete là cấu tử 1, axeton là cấu tử 2. Ta tính γ_1 và γ_2 ở nồng độ $N_2 = 0{,}5$.

Cách I. Đường chấm chấm trên hình vẽ là đường áp suất hơi lí tưởng theo định luật Raoult. Theo hệ thức (43.20) ta có :



Hình 43.3. Tính hệ số Henry đối với axeton (K_2) trong dung dịch ete – axeton

Cách II. Áp suất hơi của axeton (cấu tử 2) khi $N_2 \to 0$ tuân theo định luật Henry. Hệ số Henry được tính theo hệ thức (43.23) bằng cách ngoại suy đến giá trị $N_2 = 0$ (xem hình 43.3). Kết quả nhận được $k_2 = 588$ *mmHg* (ở 30°C). Đó chính là áp suất hơi của axeton tinh khiết ở 30°C ở trạng thái giả định không có thực, dùng làm trạng thái tiêu chuẩn. Biết K_2 ta vẽ được đường thẳng biểu diễn định luật Henry (đánh dấu bằng dấu cộng). Theo hệ thức (43.22), khi $N_2 = 0{,}5$ ta có :

$$\gamma_2' = \frac{P_2}{k_2 N_2} = \frac{AC}{AF} = 0{,}575 \text{ (axeton)}$$

Sự tính toán tương tự đối với các nồng độ khác cho kết quả ghi ở bảng (43.1).

Nếu gọi ete là cấu tử thứ hai thì cách tính toán cũng tương tự như vậy nhưng không nêu ra ở đây.

Ta thấy rằng khi $N_2 \to 0$, $\gamma_2' \to 1$ phù hợp với điều kiện (43.23').

Ta cũng nhận thấy rằng γ_2 và γ_2' tính theo hai cách cho kết quả khác nhau nhưng tỉ số giữa chúng không phụ thuộc nồng độ.

Thực vậy :

$$\frac{a_2'}{a_2} = \frac{\gamma_2'}{\gamma_2} = \frac{P_2^o}{k_2} = \frac{283}{588} = 0{,}481 \text{ (ở } 30^oC)$$

$$\gamma_2' = \gamma_2 . 0{,}481.$$

Giá trị 0,481 trong ví dụ này gọi là hệ số chuyển. Hệ số chuyển không phụ thuộc nồng độ nhưng phụ thuộc nhiệt độ.

Bảng 43.1. **Hệ số hoạt độ trong dung dịch ete–axeton ở 30°C**

N_2 axeton	Ete (cách I)			Axeton (cách I)			Axeton (cách II)	
	P_1	$N_1P_1^o$	γ_1	P_2	$N_2P_2^o$	γ_2	k_2N_2	γ_2'
0	646	646	1,00	0	0	...	0	(1,000)
0,2	535	517	1,03	90	56,6	1,59	117,6	0,766
0,4	440	388	1,13	148	113,2	1,31	235,2	0,630
0,5	391	323	1,21	168	141,5	1,19	294	0,575
0,6	332	258,4	1,28	190	170,0	1,12	353	0,538
0,8	202	129,2	1,56	235	226	1,04	471	0,499
1,0	0	0		283	283	1,00	588	(0,481)

b) Tính hoạt độ dựa vào định luật phân bố. Từ hệ thức (43.5) biểu diễn sự phân bố cân bằng của chất tan *i* giữa hai dung môi α và β không tan vào nhau

$$K = \frac{a_{i\alpha}}{a_{i\beta}}, \qquad (43.5)$$

nếu biết hoạt độ $a_{i\alpha}$ của chất tan phụ thuộc vào nồng độ trong dung môi α ta có thể suy ra hoạt độ $a_{i\beta}$ của cấu tử đó trong dung môi β. Giá trị K có thể tìm được bằng cách ngoại suy tỉ số nồng độ $C_{i\alpha}/C_{i\beta}$ về phía dung dịch vô cùng loãng, khi $C_i = a_i$.

Ví dụ 2. Tính hệ số hoạt độ của $HgCl_2$ trong dung dịch nước dựa vào các dữ kiện thực nghiệm về sự phân bố của $HgCl_2$ giữa hai dung môi không tan vào nhau là nước và benzen (C_{H_2O} và $C_{C_6H_6}$ là nồng độ $HgCl_2$ trong nước và benzen)

$C_{H_2O} mol/l$:	0,001845	0,00369	0,00728	0,0648	0,1578	0,2866
$C_{C_6H_6} mol/l$:	0,000155	0,00031	0,000618	0,00524	0,01222	0,0210
$K = \frac{C_{H_2O}}{C_{C_6H_6}}$:	11,90	11,90	11,90	12,35	12,90	13,61

Giải. Khi giảm nồng độ $HgCl_2$, tỉ số $C_{H_2O}/C_{C_6H_6}$ tiến tới một hằng số, vậy có thể chấp nhận

$$K = 11,90 = \text{const}$$

Có thể xem dung dịch $HgCl_2$ trong benzen là vô cùng loãng và chấp nhận $a_{C_6H_6} = C_{C_6H_6}$. Vì vậy hoạt độ của $HgCl_2$ trong nước (a_{H_2O}), chẳng hạn ứng với nồng độ $C_{H_2O} = 0,2866$ là :

$$a_{H_2O} = Ka_{C_6H_6} = 11,90.0,021 = 0,25 ;$$

Hệ số hoạt độ tương ứng là :

$$\gamma_{H_2O} = \frac{a_{H_2O}}{C_{H_2O}} = \frac{0,25}{0,2866} = 0,872$$

Sự tính toán tương tự như vậy có thể tiến hành đối với các nồng độ khác.

c) Tính hoạt độ a_1 theo a_2 và a_2 theo a_1. Đối với dung dịch hai cấu tử kết hợp hai hệ thức (35.22) và (43.4) ta có :

$$N_1 d\ln a_1 + N_2 d\ln a_2 = 0$$

hoặc

$$d\ln a_2 = -\frac{N_1}{N_2} d\ln a_1 \qquad (43.24)$$

Đó là phương trình Gibbs–Duhem. Kết hợp hệ thức (43.24) với định nghĩa của hệ số hoạt độ : $\gamma_i = a_i / N_i$ ta dễ dàng rút ra :

$$N_1 d\ln\gamma_1 + N_2 d\ln\gamma_2 = 0 \qquad (43.25)$$

Lấy tích phân (43.25) trong giới hạn từ $(\ln\gamma_2)_{N_2\to 0} = 0$ đến $\ln\gamma_2$ ta có :

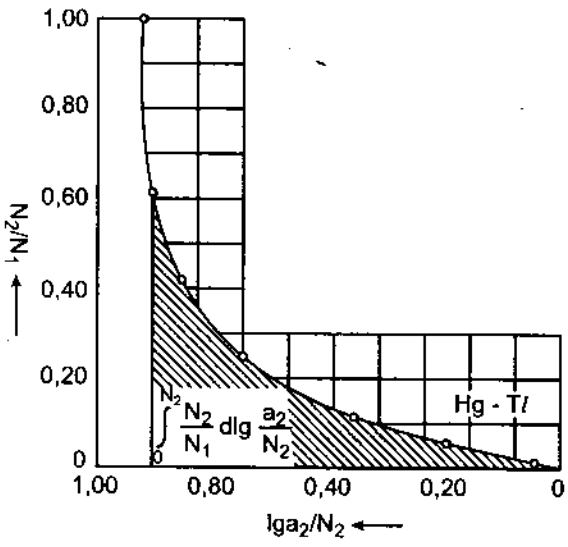
$$\lg\gamma_1 = -\int_0^{N_2} \frac{N_2}{N_1} d\lg\frac{a_2}{N_2} \qquad (43.26)$$

vì $\left(\frac{a_1}{N_1}\right)_{N_2\to 0} = 1$

Dựa vào biểu thức (43.26) ta có thể tính được γ_1 khi biết γ_2 ở các nồng độ khác nhau.

Hệ thức tính γ_2 theo γ_1 cũng có dạng tương tự, thu được bằng cách đổi kí hiệu các cấu tử.

Việc lấy tích phân ở đây được tiến hành bằng phương pháp đồ thị.



Hình 43.4. Xác định hoạt độ của dung môi (Hg) theo sự phụ thuộc của hoạt độ chất tan (Tl) vào nồng độ (ví dụ 3).

Ví dụ 3. Tính hoạt độ của thuỷ ngân (cấu tử 1) trong hỗn hống với tali (cấu tử 2) ở 25°C cho biết hoạt độ của tali trong hỗn hống ở các nồng độ khác nhau như sau :

N_2 :	0,01	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
a_2 :	0,0115	0,090	0,284	0,996	1,98	3,03	3,99

Giải. Việc tính toán được tiến hành theo hệ thức (43.26). Muốn vậy cần tính N_2 / N_1 và $lg\gamma_2 = lg(a_2 / N_2)$, sau đó dựng đồ thị N_2 / N_1 phụ thuộc $lg(a_2 / N_2)$ (hình 43.4). Diện tích gạch chéo trên đồ thị cho giá trị $lg\gamma_1$ ứng với nồng độ N_2. Kết quả tính toán được đưa ra sau đây :

N_2 / N_1 :	0,0101	0,0526	0,111	0,250	0,429	0,666	1,000
$lg\gamma_2$:	0,061	0,255	0,453	0,697	0,820	0,879	0,902
$-lg\gamma_1$:	0,0005	0,0065	0,022	0,0635	0,103	0,134	0,151
a_1 :	0,989	0,936	0,855	0,691	0,552	0,441	0,353

BÀI TẬP

1. Hỗn hợp etanol và metanol là dung dịch gần lí tưởng. Ở 20°C áp suất hơi bão hoà của etanol là 44,5, của metanol là 88,7 *mmHg*. Hãy tính :

a) nồng độ phân số *mol* của mỗi cấu tử trong dung dịch gồm 100g mỗi loại ;

b) áp suất riêng và áp suất chung trên dung dịch ;

c) phân số *mol* của metanol trong pha hơi.

ĐS : a) $N_{C_2H_5OH} = 0,410$; $N_{CH_3OH} = 0,590$;

b) $P_{C_2H_5OH} = 18,2$; $P_{CH_3OH} = 52,3$; $P = 70,5\ mmHg$;

c) 0,741.

2. Dung dịch kalinitrat chứa 192,6*g* muối trong 1 lít dung dịch. Khối lượng riêng của dung dịch là 1,1432 g/cm^3. Hãy tính nồng độ :

a) *molan* ; b) *mol/l* ;

c) % khối lượng ; d) phân số *mol*.

3. 10g axit axetic hoà tan trong 100*g* nước. Khối lượng riêng của dung dịch ở 20°C là 1,0123g/cm^3. Hãy tính nồng độ axit theo :

a) % khối lượng ; b) nồng độ *molan* ;

c) *mol/l* ; d) phân số *mol*.

4. Áp suất hơi (*mmHg*) trên dung dịch nước của *n*–propanol ở 25°C phụ thuộc thành phần dung dịch như sau :

$N_{rượu}$	P_{H_2O}	$P_{rượu}$	$N_{rượu}$	P_{H_2O}	$P_{rượu}$
0	23,76	0	0,60	19,9	15,5
0,02	23,5	5,05	0,80	13,4	17,8
0,05	23,2	10,8	0,90	8,13	19,4
0,10	22,7	13,2			
0,20	21,8	13,6	0,95	4,20	20,8
0,40	21,7	14,2	1,00	0,00	21,76

a) Hãy vẽ biểu đồ áp suất hơi – thành phần và xác định thành phần hơi cân bằng với dung dịch khi $N_{rượu} = 0,5$.

b) Tính hệ số hoạt độ của nước và của rượu khi $N_{rượu} = 0,20 ; 0,40 ; 0,60 ; 0,80$; xem rượu là dung môi và sử dụng hệ thức (43.22) đối với chất tan.

ĐS : a) $N_{rượu(hơi)} = 0,406$

b) $\gamma_{rượu} = 3,12 ; 1,63 ; 1,19 ; 1,02$

$\gamma_{H_2O} = 0,314 ; 0,417 ; 0,574 ; 0,773$

5. Ở 100°C áp suất hơi của benzen là 1357 *mmHg*, của toluen là 558 *mmHg*. Nếu giả thiết ở 1 *atm* dung dịch sôi ở 100°C, hãy tính thành phần dung dịch và thành phần hơi tương ứng, coi dung dịch là lí tưởng.

ĐS : $N_{benzen(lỏng)} = 0,253$; $N_{benzen(hơi)} = 0,451$

6. Áp suất hơi chung, thành phần hơi và thành phần dung dịch etanol–clorofom ở 35°C như sau :

$N_{C_2H_5OH(lỏng)}$:	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$N_{C_2H_5OH(hơi)}$:	0	0,1382	0,1864	0,2554	0,4246	1,0000
P, mmHg :	295,11	304,22	290,20	257,17	190,19	102,78

Hãy tính hệ số hoạt độ của etanol theo cách I.

ĐS : $\gamma = 2,04 ; 1,315 ; 1,067 ; 0,983 ; 1,000$.

7. Dung dịch HCl trong clobenzen tuân theo định luật Henry, ở 25°C đối với dung dịch loãng $K = P/m = 0,438$ (P – áp suất, *atm* ; m – nồng độ molan). Hãy xác định áp suất riêng của HCl trong dung dịch chứa 1% HCl theo khối lượng.

ĐS : 92,1 *mmHg*.

8. Hệ lỏng naphtalen – nước không tan vào nhau sôi ở 98°C và 733 *mmHg*. Áp suất hơi của nước ở 98°C là 707 *mmHg*. Hãy tính % khối lượng naphtalen trong phần ngưng.

ĐS : 20,7%.

9. Áp suất hơi chung của dung dịch etanol trong nước chứa 3% etanol theo khối lượng ở 97,11°C là 760 *mmHg*. Sử dụng định luật Raoult và Henry hãy tính áp suất hơi riêng của mỗi cấu tử ở nhiệt độ đó khi nồng độ phân số mol của etanol là 0,02.

10. Hệ đietylanilin – nước không hoà tan vào nhau, ở 94,4°C có áp suất hơi là 760 *mmHg*. Áp suất hơi của nước ở nhiệt độ đó là 755 *mmHg*. Hỏi cần bao nhiêu gam hơi nước để cất được 100g đietylanilin ?

11. Nhiệt độ sôi của clorofom có thể xác định đến độ chính xác 0,01 độ. Hãy tính số gam của tạp chất có M = 100 cần thiết để làm tăng nhiệt độ sôi của 50*g* clorofom lên 0,01 độ.

ĐS : 0,0138 *g*.

12. Áp suất thẩm thấu của dung dịch nước của đường (M = 342) gồm 1*g* đường trong 120*ml* dung dịch ở 0°C đo được là 0,649 *atm*. Hãy tính áp suất thẩm thấu theo lí thuyết.

ĐS : 0,655 *atm*.

13. Hãy tính áp suất thẩm thấu của dung dịch NaCl 0,16*M* ở 0°C và 37°C khi giả thiết muối này phân li hoàn toàn.

ĐS : 7,16 và 8,14 *atm*.

14. 68,4*g* đường saccarozơ (*M* = 342) tan trong 1000*g* nước. Hãy tính : a) áp suất hơi ; b) áp suất thẩm thấu ; c) điểm nóng chảy ; d) điểm sôi. Cho biết ở 20°C khối lượng riêng của dung dịch là 1,024g/cm^3 ; áp suất hơi của nước là 17,363 *mmHg*.

ĐS : a) 7,300 *mmHg* ; b) 4,61 *atm* ; c) – 0,372°C ; d) 100,103°C.

15. Hằng số Henry của dung dịch oxi và nitơ trong nước ở 0°C tương ứng bằng $1,91.10^7$ và $4,09.10^7$ *mmHg*. Hãy tính độ hạ điểm nóng chảy của nước hoà tan 80% nitơ và 20% oxi theo thể tích ở 1*atm*.

16. Khi hoà tan 1,4511*g* axit dicloaxetic trong 56,87*g* CCl_4 thì nhiệt độ sôi tăng 0,518 độ. Nhiệt độ sôi của CCl_4 là 76,75°C, nhiệt bay hơi ở điểm sôi là 46,5*cal/g*. Hãy tính khối lượng phân tử biểu kiến của axit. Vì sao có sự sai lệch so với khối lượng phân tử thực ?

17. Hãy tính phần trăm mol tạp chất cần thiết để làm giảm điểm nóng chảy của benzen xuống 0,05 độ (giả thiết benzen tinh khiết kết tinh).

18. Bao nhiêu gam các chất sau đây cần thêm vào 10 lít nước để cho hỗn hợp đông đặc ở –5°C nếu giả thiết dung dịch là lí tưởng : a) CH_3OH ; b) $CaCl_2$ (phân li hoàn toàn trong dung dịch) ; c) $(CH_2OH)_2$ (glicol) ?

19. Huyết tương của máu người đông đặc ở –0,56°C. Tính áp suất thẩm thấu ở 37°C ?

20. Dung dịch $BaCl_2$ có nồng độ molan 0,01 đông đặc ở –0,050°C. Hãy tính áp suất hơi của dung dịch ở 25°C, nếu áp suất hơi của nước nguyên chất là 23,756*mmHg*.

Chương IX

QUY TẮC PHA

§44. MỘT SỐ ĐỊNH NGHĨA

Khi khảo sát quy tắc pha ta gặp ba khái niệm cơ bản : pha, cấu tử và bậc tự do.

1. Pha

Định nghĩa về pha đã được nêu ra ở mục 22. Pha là tập hợp các phần đồng thể giống nhau về thành phần và các tính chất nhiệt động của một hệ (hoặc các phần mà các tính chất đó biến đổi liên tục theo toạ độ không gian). Chẳng hạn trong khí quyển thì nồng độ, thể tích riêng của oxi, nitơ, agon... biến đổi liên tục theo độ cao do tác dụng của trọng trường. Trong một hệ gồm nhiều pha, các pha cách biệt nhau bởi các bề mặt phân chia mà tại đó các toạ độ trạng thái riêng (S riêng, V riêng) biến thiên nhảy vọt, còn các lực khái quát (T, P...) thì có giá trị như nhau trong toàn hệ khi cân bằng.

Bề mặt phân chia các pha được tạo thành bởi các phân tử nằm trên bề mặt (pha ngưng tụ). Các phân tử này có một số tính chất đặc biệt so với các phân tử cùng bản chất nằm sâu trong thể tích. Ví dụ chúng có nội năng cao hơn. Lớp các phần tử bề mặt này thường không được coi như một pha riêng. Trong việc chứng minh quy tắc pha các lớp bề mặt được bỏ qua.

Một số ví dụ về pha : Nước nguyên chất có thể tồn tại đồng thời ở 3 pha là rắn, lỏng và hơi hoặc hai trong ba pha đó hoặc chỉ tồn tại ở một pha. Dung dịch muối ăn bão hoà có thể có bốn pha là muối tinh thể, nước đá, dung dịch bão hoà và hơi nước. Một hỗn hợp các tinh thể axit tactric hoạt động quang quay trái và quay phải gồm hai pha, vì trong dung dịch chúng khác nhau về tính chất quang học, nghĩa là hai loại axit này có tính chất hoá học khác nhau nên thuộc hai pha khác nhau, còn hỗn hợp các tinh thể natri clorat quay trái và quay phải chỉ thuộc một pha duy nhất, vì ở trong dung dịch chúng mất tính chất hoạt động quang học. Điều này chứng tỏ sự khác nhau về tính chất quang học ở đây không phải là kết quả của sự khác nhau về cấu tạo phân tử mà do cách sắp xếp khác nhau của các phân tử trong tinh thể, vì thế hỗn hợp natri clorat chỉ gồm một pha.

Xuất phát từ định nghĩa trên, ta thấy rằng trong hệ cân bằng bất kì, số pha lỏng bằng số dung dịch lỏng có thành phần khác nhau, các dung dịch đó có thể tạo thành những lớp riêng biệt, hoặc phân chia thành từng giọt.

Số pha rắn bằng số loại tinh thể khác nhau, không phụ thuộc vào số lượng và kích thước của mỗi loại tinh thể.

Số pha khí không nhất thiết phải bằng đơn vị. Ở áp suất thấp, khi khoảng cách giữa các phân tử lớn, tất cả các khí và hơi trộn lẫn với nhau theo mọi tỉ lệ và tạo thành một pha, không phụ thuộc vào tính chất tương tác giữa các phân tử. Trong những điều kiện nhất định một hỗn hợp khí có thể tách ra thành các pha riêng biệt. Ví dụ hỗn hợp khí nitơ và amoniac ở áp suất cao tách thành hai pha khí riêng biệt.

Số pha trong một hệ bằng tổng số các pha rắn, lỏng và khí ở trong hệ.

2. Cấu tử

Chất có thể tách ra khỏi hệ và tồn tại ngoài hệ được gọi là chất tạo thành hệ. Trong dung dịch nước của muối ăn, NaCl và H_2O là hai chất tạo thành, không phải các ion Na^+ hoặc Cl^-.

Những chất tạo thành mà nồng độ của chúng xác định thành phần các pha của hệ ở trạng thái cân bằng được gọi là các cấu tử. Số cấu tử bằng số chất tạo thành hệ trừ số phương trình liên hệ giữa nồng độ các chất tạo thành.

Cũng có thể nói *số cấu tử bằng số tối thiểu các chất tạo thành đủ để xác định thành phần của bất kì pha nào trong hệ.*

Ta thấy cách tính số cấu tử ở đây không trùng với cách tính số cấu tử trong lí thuyết dung dịch. Đó là vì trong quy tắc pha trình bày dưới đây, điều quan trọng không phải là cấu tử cụ thể nào như trong lí thuyết dung dịch, mà là số lượng các chất tạo thành độc lập ở trong hệ.

Một số ví dụ :

a) Hệ bao gồm 3 khí He, H_2 và Ar không phản ứng với nhau là hệ có 3 chất tạo thành đồng thời là 3 cấu tử.

b) Hệ bao gồm hai khí H_2 và I_2 có khối lượng tuỳ ý và giữa chúng xảy ra phản ứng :

$$H_2(k) + I_2(k) = 2HI(k)$$

là hệ có 3 chất tạo thành nhưng chỉ có 2 cấu tử, vì chỉ cần có hai trong ba chất trên là đủ để tạo thành hệ có thành phần được xác định bởi phương trình :

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = K \qquad (44.1)$$

Nhưng nếu ngoài phương trình (44.1) hệ còn bị ràng buộc bởi một phương trình thứ hai nữa, ví dụ $[H_2] = [I_2]$ thì số cấu tử chỉ còn là $3 - 2 = 1$. Chẳng hạn chỉ cần HI là đủ để tạo thành hệ gồm 3 chất, vì HI có thể phân li thành H_2 và I_2 có nồng độ bằng nhau.

c) Hệ bao gồm 3 chất có mặt trong phản ứng :

$$NH_4Cl(r) = HCl(k) + NH_3(k)$$

nói chung là hệ 2 cấu tử, vì giữa nồng độ cân bằng của các chất có phương trình :

$$[NH_3][HCl] = (K) \qquad (44.2)$$

Tuy nhiên nếu đưa thêm điều kiện $[NH_3] = [HCl]$ thì hệ trở thành hệ 1 cấu tử (3 − 2 = 1), bởi vì chỉ cần NH_4Cl là đủ để tạo thành hệ do kết quả phân huỷ cấu tử duy nhất này.

d) Hệ bao gồm 3 chất có mặt trong phản ứng :

$$CaCO_3(r) = CaO\ (r) + CO_2\ (k)$$

là hệ 2 cấu tử, bởi vì khi cân bằng nồng độ CO_2 bị ràng buộc bởi điều kiện :

$$[CO_2] = K \qquad (44.3)$$

Khác với ví dụ c) trong trường hợp này số cấu tử không thể nhỏ hơn 2, vì ngoài phương trình (44.3) ta không tìm được phương trình thứ hai ràng buộc các nồng độ, ngay cả trong trường hợp số mol $CaO(r)$ và $CO_2(k)$ bằng nhau. Đó là vì sự bằng nhau về lượng của các chất tạo thành trong một hệ dị thể không có nghĩa là nồng độ của chúng bằng nhau trong một pha nào đó của hệ.

3. Bậc tự do

Bậc tự do là khả năng biến đổi độc lập (tuỳ ý) một thông số (tính chất) nào đó, xác định trạng thái của hệ mà không làm thay đổi số pha trong hệ. *Số các biến số có thể nhận những giá trị tuỳ ý mà không làm thay đổi số pha trong hệ được gọi là số bậc tự do*. Cũng có thể nói số bậc tự do là số tối thiểu các biến số độc lập (T, P, nồng độ các cấu tử trong các pha khác nhau) cần phải được cố định để cho trạng thái của hệ trở nên hoàn toàn xác định. Ví dụ : Trạng thái của một khí tinh khiết sẽ được hoàn toàn xác định nếu cố định hai trong ba biến số : T và P, hoặc P và V, hoặc V và T, bởi vì biến số thứ ba có thể suy ra từ hai biến số kia thông qua phương trình trạng thái. Vậy khí tinh khiết có hai bậc tự do.

Nếu hạ thấp nhiệt độ cho đến khi hơi hoá lỏng thì số bậc tự do của hệ chất lỏng nằm cân bằng với hơi bão hoà chỉ còn là một, vì chỉ cần cố định, ví dụ nhiệt độ, là có thể xác định được trạng thái của hệ, còn áp suất hơi bão hoà khi đó không còn là biến số độc lập mà phụ thuộc vào nhiệt độ. Giữa số bậc tự do, số pha và số cấu tử trong một hệ cân bằng bất kì có mối quan hệ định lượng được quy định bởi quy tắc pha.

§45. CHỨNG MINH QUY TẮC PHA CỦA GIBBS

Ta xét trường hợp tổng quát nhất của một hệ dị thể gồm n cấu tử, mỗi cấu tử đều có mặt trong tất cả K pha khác nhau ở trạng thái cân bằng.

Từ điều kiện cân bằng nhiệt động của hệ, ta có :

$$T' = T'' = T''' = \ldots T^K \tag{45.1}$$

$$P' = P'' = P''' = \ldots P^K \tag{45.2}$$

$$\left.\begin{aligned}
&\mu_1'(P,T,C_1) = \mu_1''(P,T,C_2) = \ldots = \mu_1^K(P,T,C_K)\\
&\mu_2'(P,T,C_1) = \mu_2''(P,T,C_2) = \ldots = \mu_2^K(P,T,C_K)\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\mu_n'(P,T,C_1) = \mu_n''(P,T,C_2) = \ldots = \mu_n^K(P,T,C_K)
\end{aligned}\right\} \tag{45.3}$$

Ở đây các hệ thức (45.1) biểu thị cân bằng nhiệt, (45.2) – cân bằng cơ (45.3) – cân bằng hoá học μ_i^k là hoá thế của cấu tử i trong pha (k).

Hệ thức (45.3) mô tả sự cân bằng hoá thế của cấu tử (i) ở các pha khác nhau. Vì $\mu_i^K = \mu_i^K(P,T,C_i)$ không chỉ phụ thuộc P và T, mà còn phụ thuộc nồng độ C_i, và vì C_i là khác nhau ở các pha khác nhau, do đó mỗi dòng trong hệ thức (45.3) không phải ứng với một đẳng thức μ_i = const, mà là tập hợp của nhiều phương trình cân bằng hoá thế. Nếu trong hệ có hai pha ta sẽ có một phương trình là $\mu_i^1 = \mu_i^2$. Vì số pha trong hệ là k do đó mỗi dòng của hệ thức (45.3) bao gồm $((k-1)$ phương trình độc lập. Và vì có tất cả n cấu tử (n dòng) do đó ta có $n(k-1)$ phương trình độc lập biểu diễn sự cân bằng hoá thế. Các hoá thế $\mu_i^k(P,T,C_i)$ của các cấu tử khác nhau ở các pha khác nhau phụ thuộc vào hai biến số chung là P và T, ngoài ra còn phụ thuộc nồng độ.

Trong mỗi pha có n cấu tử, do đó có $(n-1)$ nồng độ độc lập. Chẳng hạn đối với dung dịch gồm hai cấu tử thì chỉ có một nồng độ là độc lập (ví dụ N_1), còn nồng độ thứ hai trở thành phụ thuộc (vì $N_2 = 1 - N_1$). Vì vậy đối với k pha ta sẽ có $k(n-1)$ nồng độ độc lập, và nếu kể thêm cả hai biến số chung P và T thì tổng số biến số độc lập trong hệ sẽ là $k(n-1)+2$.

Tổng số các biến số có thể lớn hơn hoặc bằng tổng số các phương trình liên hệ giữa chúng. Nếu bằng nhau thì nghĩa là hệ phương trình (45.3) được giải một cách đơn trị, tất cả các biến số đều nhận những giá trị xác định và trạng thái nhiệt động của hệ cũng hoàn toàn xác định. Trong trường hợp này ta có :

$$k(n-1)+2 = n(k-1)$$

hoặc

$$n + 2 = k \tag{45.4}$$

Nếu số biến số lớn hơn số phương trình thì hiệu giữa số biến số và số phương trình :

$$f = k(n-1) + 2 - n(k-1)$$

hoặc

$$f = n + 2 - k \tag{45.5}$$

biểu thị số các biến số không được xác định và có thể nhận những giá trị tuỳ ý. Vì vậy f được gọi là số bậc tự do, đó là số biến số có thể tuỳ ý biến đổi mà không làm thay đổi

số pha trong hệ, hoặc cũng vậy, đó là số biến số cần phải được cố định để cho trạng thái của hệ trở thành hoàn toàn xác định như đã được định nghĩa ở trên (§44).

Hệ thức (45.5) là phương trình Gibbs (1876) nổi tiếng biểu diễn quy tắc pha, có thể phát biểu như sau : *đối với một hệ ở trạng thái cân bằng nhiệt động chịu tác dụng của các yếu tố bên ngoài là áp suất và nhiệt độ, số bậc tự do (f) của hệ bằng số cấu tử (n) trừ số pha (k) và cộng thêm 2.*

Nếu ngoài nhiệt độ và áp suất, hệ còn chịu tác động của một yếu tố cường độ khác là biến số thứ ba, ví dụ điện thế, thì số biến số độc lập tăng thêm một và phương trình Gibbs có dạng :

$$f = n + 3 - k \qquad (45.6)$$

Trái lại, nếu một thông số trạng thái nào đó của hệ được giữ cố định, ví dụ T = const, thì số biến số sẽ giảm xuống 1 và ta có hệ thức $f = n + 1 - k$; Nếu cả hai biến số T = const, P = const ta sẽ có hệ thức $f = n - k$.

§46. HỆ MỘT CẤU TỬ (HỆ BẬC MỘT)

Trong hệ một cấu tử, chất tạo thành hệ có thể tồn tại ở nhiều pha khác nhau và số pha nói chung không bị hạn chế. Chẳng hạn đối với nước, ngoài pha hơi và pha lỏng còn có 6 pha rắn khác nhau.

Tuy nhiên số lượng pha cùng tồn tại ở trạng thái cân bằng thì không phải tuỳ ý mà được quy định bởi quy tắc pha. Xuất phát từ hệ thức (45.5) áp dụng cho hệ chịu tác dụng của áp suất và nhiệt độ, vì $f \geq 0$, do đó đối với hệ bậc một ($n = 1$) ta có $k \leq 3$.

Như vậy không một chất riêng biệt nào có thể tạo thành hệ cân bằng gồm quá 3 pha. Vì thế trong biểu đồ trạng thái của hệ bậc một khảo sát dưới đây, điểm ứng với nhiều pha nhất là điểm ba.

Trạng thái của hệ một cấu tử có thể biểu diễn qua 3 biến số P, T và V (hoặc C – nồng độ).

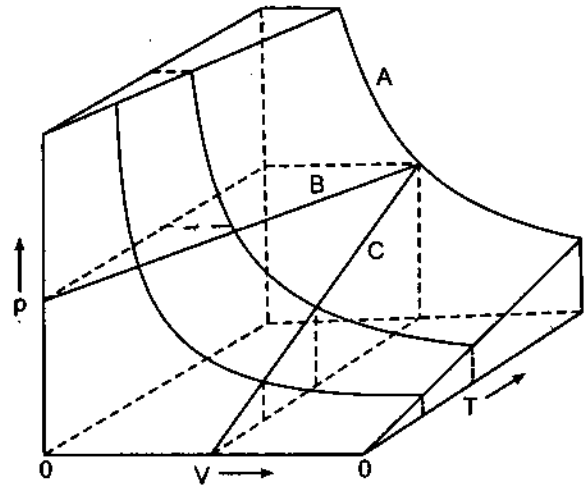
Đối với những hệ đơn giản, ví dụ khí lí tưởng, sự phụ thuộc lẫn nhau giữa các thông số này có thể biểu diễn bằng một phương trình gọi là *phương trình trạng thái*. Trong trường hợp chung, phương trình trạng thái không được biết, vì vậy biện pháp duy nhất là bằng thực nghiệm người ta thiết lập nên sự phụ thuộc đó và xây dựng thành biểu đồ gọi là *biểu đồ trạng thái*.

1. Biểu đồ trạng thái

Biểu đồ thể tích. Ta bắt đầu khảo sát trường hợp đơn giản nhất là khí lí tưởng. Phương trình trạng thái khí lí tưởng PV = RT có thể viết dưới dạng tổng quát :

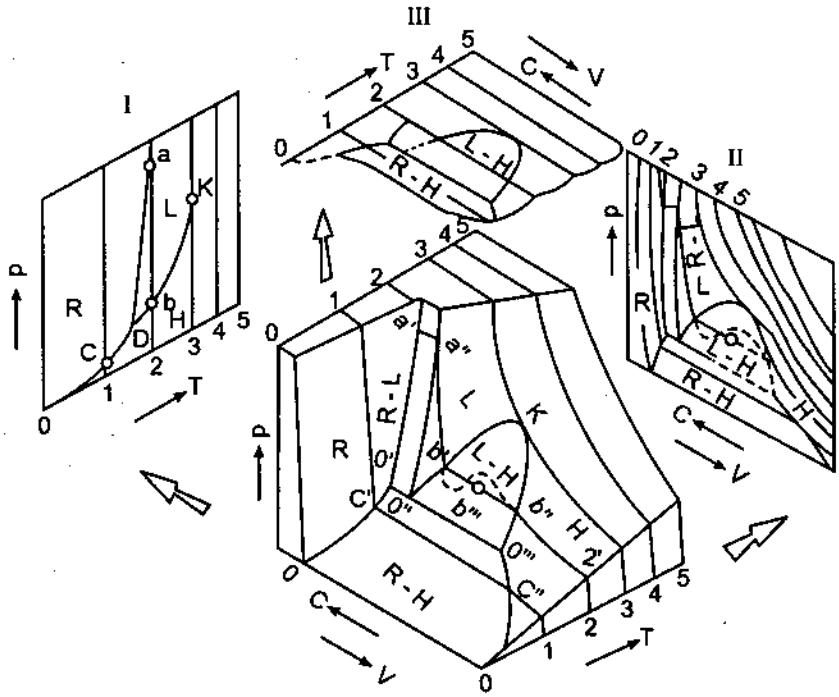
$$P = f(V, T)$$

biểu thị áp suất là một hàm của thể tích và nhiệt độ. Mối liên hệ giữa 3 biến số P, V, T xác định trạng thái của hệ khí lí tưởng có thể biểu diễn bằng biểu đồ trạng thái 3 chiều (biểu đồ thể tích) như được trình bày trên hình 46.1.



Hình 46.1. Tương quan giữa các biến số P, V, T đối với khí lí tưởng

Tập hợp 3 giá trị P, V, T xác định trạng thái của hệ được biểu diễn bằng một điểm trên biểu đồ (điểm biểu diễn). Khi P, V, T biến đổi thì điểm biểu diễn vẽ thành mặt biểu diễn trạng thái của hệ mà trong trường hợp này là một mặt cong. Nếu ta cắt mặt cong này bằng một mặt phẳng thẳng góc với trục T(T = const) thì vết cắt sẽ là một đường đẳng nhiệt có dạng hipecbôn biểu thị định luật Boyle PV = const.



Hình 46.2. Biểu đồ pha (3 chiều) của CO_2 và hình chiếu của nó lên các mặt phẳng $P-T$(I), $P-V$(II) và $V-T$(III). Các đường 1, 2, 3, 4, 5 là các đường đẳng nhiệt.

Đối với khí thực, đường biểu diễn $P = P(V)$ ở T = const không còn có dạng hypecbôn như trường hợp khí lí tưởng, mà ở những nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ tới hạn, trên đường biểu diễn có đoạn nằm ngang (P = const) ứng với quá trình ngưng tụ hơi thành lỏng. Ví dụ các đường đẳng nhiệt của CO_2 được biểu diễn trên hình (24.3). Ở đây

các đường đẳng nhiệt nằm ở vùng nhiệt độ tương đối cao, khí CO_2 tồn tại ở pha hơi hoặc pha lỏng. Nếu hạ thấp nhiệt độ hơn nữa thì pha rắn sẽ xuất hiện khi đó trạng thái của hệ có thể được biểu diễn đầy đủ hơn bằng biểu đồ thể tích như được trình bày trên hình 46.2. Nếu chiếu biểu đồ thể tích lên một trong 3 mặt phẳng : $P - T$ hoặc $T - V$ hoặc $P - V$ ta sẽ thu được các biểu đồ phẳng biểu diễn sự biến đổi của hai biến số, còn biến số thứ ba được giữ cố định. Hình (24.3) chính là một phần hình chiếu của biểu đồ thể tích của CO_2 lên mặt phẳng $P - V$ trong vùng tồn tại của pha hơi và pha lỏng. Còn hình (46.3) khảo sát dưới đây chính là hình chiếu của biểu đồ thể tích của H_2O lên mặt phẳng $P - T$.

Để dễ hình dung, ta hãy theo dõi quá trình nén đẳng nhiệt khí CO_2 ở nhiệt độ được kí hiệu bằng số 2. Từ điểm 2' khí được nén đẳng nhiệt đến thể tích ứng với điểm b'', ở đây hơi bắt đầu hoá lỏng, trên đoạn $b''b'$ thể tích tiếp tục giảm nhưng áp suất không đổi. Đến b' toàn bộ hơi đã hoá lỏng, nếu tiếp tục nén thì áp suất sẽ tăng nhanh theo đường $b'a''$. Tại a'' pha lỏng bắt đầu chuyển thành pha rắn, trong quá trình chuyển pha từ a'' đến a' thể tích giảm nhưng áp suất không đổi. Đến a' toàn bộ pha lỏng đã kết tinh, nếu tiếp tục nén áp suất sẽ tăng vọt. Như vậy, đoạn $a'a''$ nằm trong vùng dị thể gồm pha rắn và pha lỏng ($R + L$), cũng tương tự như đoạn $b'b''$ nằm trong vùng dị thể gồm pha lỏng và pha hơi ($L + H$).

Nếu quá trình nén được tiến hành ở nhiệt độ cao hơn điểm 3 thì CO_2 hơi sẽ không hoá lỏng, vì điểm 3 là nhiệt độ ứng với trạng thái tới hạn được kí hiệu bằng chữ K. Trên nhiệt độ này trạng thái của hệ được biểu diễn bằng một mặt cong gần giống như mặt cong trên biểu đồ 46.1.

Trái lại, nếu quá trình nén được tiến hành ở nhiệt độ ứng với điểm 1 thì tại C'' hơi bắt đầu ngưng tụ thành rắn, trên đoạn $C''C'$ thể tích giảm nhưng áp suất không đổi. Đến C' toàn bộ hơi đã chuyển thành rắn, nếu tiếp tục nén áp suất sẽ tăng vọt theo đường hầu như thẳng đứng. Cũng tương tự như $a'a''$ và $b'b''$ đường $c'c''$ nằm trong vùng dị thể gồm hai pha rắn và hơi ($R + H$). Như vậy trên biểu đồ thể tích ta có thể phân biệt 3 vùng đồng thể rắn, lỏng, hơi và 3 vùng dị thể gồm hai trong 3 pha đó.

Biểu đồ phẳng. Vì biểu đồ thể tích phức tạp và khó hình dung, do đó người ta thường sử dụng biểu đồ phẳng là hình chiếu của nó lên một trong ba mặt phẳng $P - T$, $P - V$, $V - T$.

Khi khảo sát cân bằng pha, biểu đồ phẳng $P - T$ (hình 46.2(I)) có ý nghĩa quan trọng và chính P và T là hai thông số trạng thái được chọn làm biến số độc lập khi thiết lập quy tắc pha. Biểu đồ phẳng $P - T$ có một số đặc điểm chung sau đây :

Các đường Oc, Oa, Ok chia biểu đồ thành 3 miền đồng thể ứng với 3 pha rắn, lỏng và hơi. Theo quy tắc pha (45.5) số bậc tự do trong mỗi miền là $f = 1 + 2 - 1 = 2$, có nghĩa là ta có thể tự do thay đổi áp suất và nhiệt độ trong phạm vi nhất định mà số pha trong hệ vẫn không thay đổi.

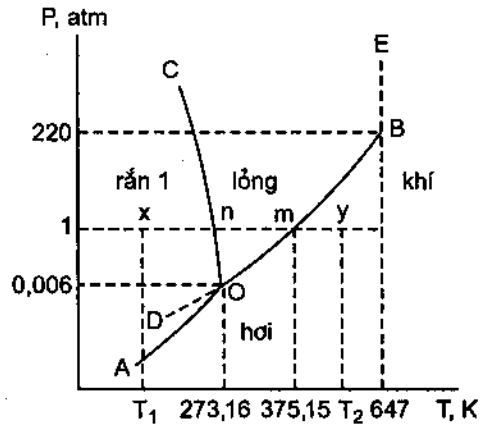
Các đường *Oc*, *Oa* và *Ok* tương ứng là hình chiếu của các mặt biểu diễn cân bằng dị thể rắn – hơi, rắn – lỏng và lỏng – hơi trên biểu đồ thể tích. Vì vậy, số lượng pha trên mỗi đường đó có thể là hai nếu quá trình chuyển pha đang tiếp diễn, khi đó $f = 1 + 2 - 2 = 1$, và cũng có thể là một nếu sự chuyển pha chưa bắt đầu hoặc đã kết thúc, khi đó $f = 1 + 2 - 1 = 2$. Trong trường hợp đầu $f = 1$, có nghĩa là trên các đường cân bằng ta chỉ có thể tuỳ ý thay đổi một biến số, ví dụ T, khi đó $P = (T)$ trở thành phụ thuộc. Trong trường hợp sau $f = 2$, có nghĩa là cả hai biến số đều có thể tự do thay đổi nhưng phải theo hướng đi ra khỏi đường cân bằng, nghĩa là đi sâu vào một trong hai pha.

Điểm *O* trên biểu đồ phẳng được gọi là điểm ba, đó là hình chiếu của đường *O'O"O"'* từ biểu đồ thể tích, vì vậy cũng như trên, số lượng pha tại điểm *O* có thể là ba nếu các quá trình chuyển pha đang xảy ra, khi đó $f = 1 + 2 - 3 = 0$, và cũng có thể là hai hoặc một nếu các quá trình chuyển pha lần lượt kết thúc, khi đó $f = 1 + 2 - 2 = 1$ hoặc $f = 1 + 2 - 1 = 2$.

Các đường *Oc*, *Oa*, *Ok* có độ dốc khác nhau, điều này có thể giải thích dựa vào phương trình Clapeyron Clausius (22.15)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\overline{H}}{T\Delta\overline{V}} \qquad (22.15)$$

Đối với quá trình nóng chảy $(R \rightarrow L)$ $\Delta H > 0$ và thông thường $\Delta\overline{V} = \overline{V}_l - \overline{V}_r > 0$, do đó $dP/dT > 0$, có nghĩa là đường Oa nghiêng về phía phải. Đây là trường hợp phổ biến. Tuy nhiên cũng có một số chất, do cấu trúc đặc biệt của tinh thể mà thể tích riêng ở thể rắn lại lớn hơn ở thể lỏng, $\Delta\overline{V} = \overline{V}_l - \overline{V}_r < 0$, trong trường hợp này đường cân bằng rắn – lỏng nghiêng về phía trái, ví dụ nước (hình 46.3) bitmut, gali và một số loại gang.



Hình 46.3. Biểu đồ pha (2 chiều) của nước ở vùng áp suất trung bình.

Đáng chú ý là ở gần điểm ba, đường thăng hoa OC dốc hơn đường sôi OK, vì nhiệt thăng hoa lớn hơn nhiệt hoá hơi (sôi).

2. Biểu đồ trạng thái của nước

Để đơn giản, ta bắt đầu bằng biểu đồ phẳng với 2 trục P và T ở vùng áp suất trung bình (hình 46.3). 3 đường *OA*, *OB*, *OC* chia biểu đồ thành 3 miền ứng với 3 pha rắn, lỏng và hơi. Điểm *O* là *điểm ba* có toạ độ 273,16K và 0,006 atm (4,58mmHg) ứng với trạng thái cân bằng duy nhất của ba pha cùng tồn tại.

Điều đặc biệt của nước ở áp suất trung bình là đường OC biểu diễn sự phụ thuộc của nhiệt độ nóng chảy của nước đá thường vào áp suất nghiêng về phía trái, có nghĩa là

theo phương trình Clapeyron Clausius (22.15) $dT/dP < 0$. Ở mục §22 ta đã tính được trong trường hợp này

$$\frac{dT_{n.c}}{dP} = -0{,}00753\ K/atm,$$

nghĩa là khi áp suất tăng $1atm$ thì nhiệt độ nóng chảy hạ $0{,}00753^{\circ}$. Như vậy ở $P = 2100\ atm$, khi kết thúc vùng tồn tại của nước đá thường (dạng thù hình I) $T_{nc} \approx -20^{\circ}C$.

Để dễ hình dung, ta hãy theo dõi trên biểu đồ quá trình đốt nóng nước ở $P = 1atm$, theo đường XY. Tại X nước tồn tại ở trạng thái rắn ; tại n ứng với nhiệt độ $0{,}000^{\circ}C$ nước đá nóng chảy (ở $1atm$). Như vậy nhiệt độ tại điểm ba cao hơn nhiệt độ nóng chảy của nước đá ở $1atm$ khoảng $0{,}00753^{\circ}C$. Từ n đến m nước tồn tại ở trạng thái lỏng. Tại m nước sôi ở 373,15K (ở $1atm$). Từ m trở đi nước tồn tại ở thể hơi.

Đường OB biểu diễn sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hoà của nước lỏng vào nhiệt độ. Nó bắt đầu từ điểm ba và kết thúc tại điểm tới hạn B (647 K và $220atm$). Như vậy ở nhiệt độ cao hơn điểm tới hạn (phía phải đường BE) nước không thể biến thành lỏng ở bất kì áp suất nào. Trạng thái đó thường được gọi là khí để phân biệt với khả năng dễ hoá lỏng của hơi.

Đường OD là kéo dài đường OB vào trong pha rắn, nó biểu diễn sự phụ thuộc của áp suất hơi của nước lỏng quá lạnh vào nhiệt độ, đó là trạng thái không bền có thể nhận được bằng cách làm lạnh nước một cách thận trọng.

Đường áp suất hơi OD nằm cao hơn OA có nghĩa là trạng thái lỏng quá lạnh kém bền hơn về mặt nhiệt động so với trạng thái rắn ở cùng nhiệt độ. Vì vậy, chỉ cần một kích thích nhỏ để tạo ra mầm kết tinh là lập tức quá trình kết tinh xảy ra.

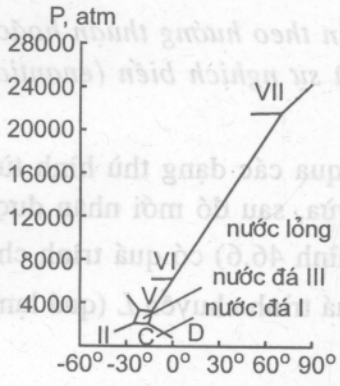
Tuy nhiên khi hạ thấp nhiệt độ, độ nhớt có thể tăng đến mức làm cho chất lỏng không thể kết tinh mà tạo thành một thể đặc dạng thuỷ tinh, bền vững trong thực tế nhưng không bền về mặt nhiệt động học. Ví dụ điển hình là glixerin.

Đường OA là đường áp suất hơi trên pha rắn. Khác với đường OB, đường OA không thể kéo dài vào trong pha lỏng, nghĩa là không tồn tại chất rắn quá nóng trên nhiệt độ nóng chảy. Đường OA xuất phát từ điểm ba và kết thúc tại nhiệt độ không tuyệt đối.

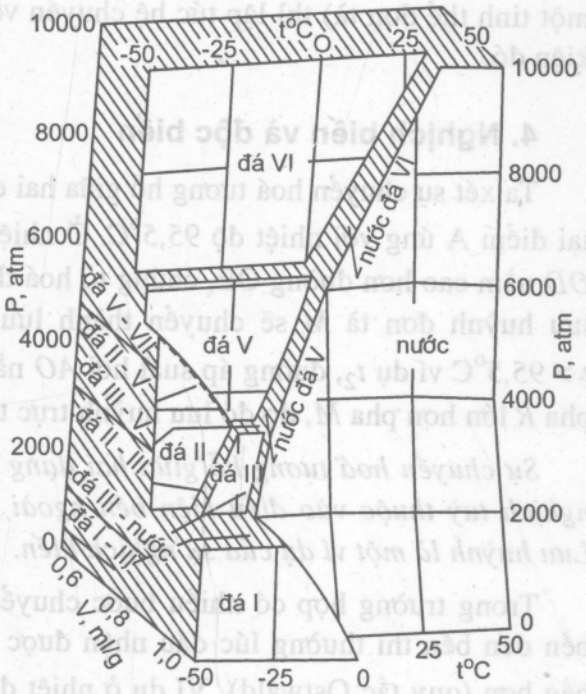
Ở áp suất cao hơn $2100atm$ nước đá thường (nước đá I) chuyển thành các dạng thù hình rắn khác. Trên hình (46.4) trình bày biểu đồ trạng thái của nước đến những áp suất rất cao. Khi tăng áp suất ta thấy lần lượt xuất hiện các dạng thù hình khác của nước đá được kí hiệu bằng các số La Mã II, III, V, VI, VII như ghi trên hình vẽ. Dạng thù hình IV không bền, do đó không ghi trên hình vẽ. Trừ nước đá II không tiếp giáp với pha lỏng, các dạng I, III, V, VI và VII đều tiếp giáp với pha lỏng, nhưng khác với dạng I, các dạng III – VII đều có thể tích mol bé hơn so với nước lỏng, do đó theo phương trình Clapeyron Clausius (22.14) $dT/dP > 0$, làm cho đường nhiệt độ nóng chảy phụ thuộc áp suất lệch về phía phải, nghĩa là áp suất càng cao thì nhiệt độ nóng chảy càng cao. Chẳng hạn nước đá VII có thể tồn tại đến nhiệt độ $190^{\circ}C$ ứng với áp suất $40.000atm$.

Biểu đồ (46.4) là hình chiếu lên mặt phẳng $P - T$ của biểu đồ thể tích được trình bày trên hình (46.5).

Trên các biểu đồ (46.4) và (46.5) không vẽ vùng tồn tại của pha hơi, vì áp suất hơi ở đây (cỡ *mmHg*) là quá bé so với cỡ áp suất ghi trên biểu đồ ; mặt khác thể tích mol của pha hơi lại quá lớn so với thể tích *mol* của pha rắn và lỏng. Sự chênh lệch quá lớn giữa các đại lượng đặc trưng cho pha hơi và các pha ngưng tụ không cho phép biểu diễn chúng trên cùng một biểu đồ.



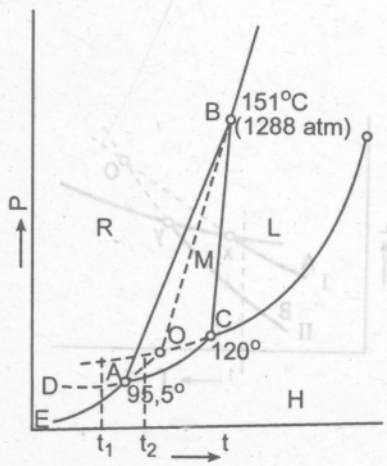
Hình 46.4. Biểu đồ pha của nước ở áp suất cao.



Hình 46.5. Biểu đồ pha (3 chiều) của nước.

3. Biểu đồ trạng thái của lưu huỳnh

Biểu đồ trạng thái của lưu huỳnh được trình bày trên hình (46.6). Đặc điểm của lưu huỳnh là ngoài pha hơi H và pha lỏng L có hai pha rắn R và M ứng với hai dạng thù hình của tinh thể lưu huỳnh : dạng trực thoi (rombic) và dạng đơn tà (monoclinic). Các đường đậm nét trên hình 46.6 chia biểu đồ thành 4 vùng ứng với 4 pha, còn các đường chấm chấm kéo dài các đường này vào trong các pha rắn biểu thị sự cân bằng giữa các pha không bền. Ngoài ba điểm ba A, B, C mà mỗi điểm biểu diễn sự cân bằng giữa 3 pha bền tương ứng còn có thêm một điểm ba thứ tư O không bền nằm trong vùng pha rắn M, biểu diễn sự cân bằng giữa 3 pha không bền: lỏng quá lạnh, tinh thể rombic quá nóng và hơi quá bão hoà so với pha rắn M. Sự cân bằng giữa 3 pha tại điểm O là không bền. Khi bị kích thích (ví dụ bằng cách đưa vào



Hình 46.6. Biểu đồ pha của lưu huỳnh.

một tinh thể đơn tà) thì lập tức hệ chuyển về dạng tinh thể đơn tà bền trong những điều kiện đó.

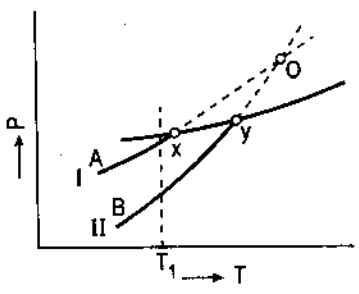
4. Nghịch biến và độc biến

Ta xét sự chuyển hoá tương hỗ giữa hai dạng thù hình R và M của tinh thể lưu huỳnh tại điểm A ứng với nhiệt độ 95,5°C. Ở nhiệt độ $t < 95,5^{\circ}C$, ví dụ t_1, đường áp suất hơi OD nằm cao hơn đường OE, chứng tỏ hoá thế của pha M quá lạnh lớn hơn pha R, do đó lưu huỳnh đơn tà M sẽ chuyển thành lưu huỳnh trực thoi R. Ngược lại ở nhiệt độ $t > 95,5^{\circ}C$ ví dụ t_2, đường áp suất hơi AO nằm cao hơn đường AC, chứng tỏ hoá thế của pha R lớn hơn pha M, do đó lưu huỳnh trực thoi R sẽ chuyển thành lưu huỳnh đơn tà M.

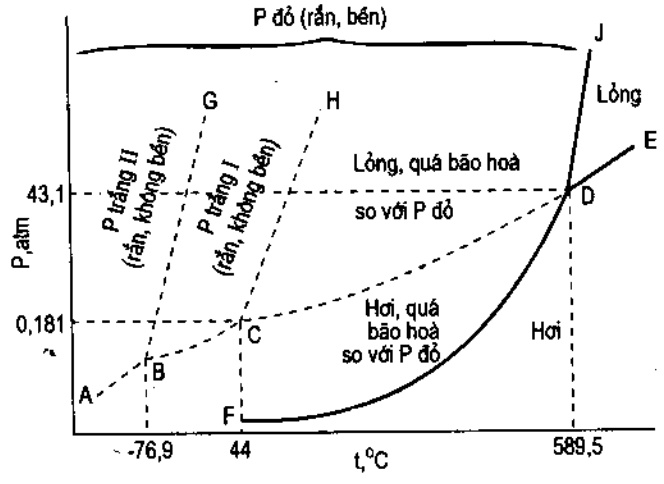
Sự chuyển hoá tương hỗ giữa hai dạng thù hình rắn theo hướng thuận hoặc hướng nghịch tuỳ thuộc vào điều kiện bên ngoài được gọi là sự nghịch biến (enantiotropy). Lưu huỳnh là một ví dụ của sự nghịch biến.

Trong trường hợp có nhiều bước chuyển liên tiếp qua các dạng thù hình từ không bền đến bền thì thường lúc đầu nhận được dạng bền vừa, sau đó mới nhận được dạng bền hơn (quy tắc Ostwald). Ví dụ ở nhiệt độ t_1 (xem hình 46.6) có quá trình chuyển L (quá lạnh) → M (quá lạnh) → R, còn ở nhiệt độ t_2 có quá trình chuyển L (quá lạnh) → R (quá nóng) → M.

Trên hình (46.7) trình bầy một phần của biểu đồ trạng thái của benzophenon. Khác với lưu huỳnh, trong trường hợp này hai đường áp suất hơi trên hai pha rắn I và II cắt nhau tại điểm O nằm cao hơn đường áp suất hơi trên pha lỏng. Vì không tồn tại tinh thể ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ nóng chảy, hai dạng thù hình I và II nóng chảy tương ứng tại các điểm X và Y. Trên biểu đồ ta thấy đường áp suất hơi I luôn luôn nằm cao hơn đường II, vì vậy chỉ có một khả năng chuyển hoá thù hình xảy ra là I → II, không ngược lại.



Hình 46.7. Biểu đồ pha của benzophenon.



Hình 46.8. Biểu đồ pha của photpho

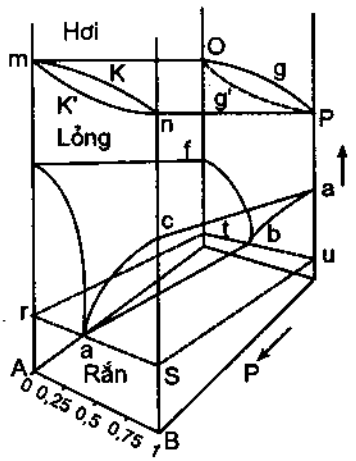
Quá trình chuyển dạng thù hình tự xẩy ra chỉ theo một chiều nhất định được gọi là sự độc biến.

Trên hình (46.8) trình bày biểu đồ trạng thái của phôtpho. Điểm ba *D* ứng với trạng thái cân bằng giữa 3 pha hơi, lỏng và rắn (phôtpho đỏ) có toạ độ 43,1*atm* và 589,5°C. Đặc điểm của phôtpho là trong vùng tồn tại của pha rắn bền là phôtpho đỏ có hai pha rắn không bền là phôtpho trắng I và II. Sự chuyển hoá giữa hai dạng thù hình I và II là nghịch biến, còn sự chuyển hoá từ phôtpho trắng I sang phôtpho đỏ là độc biến (phôtpho trắng II không chuyển thành phôtpho đỏ, vì ở nhiệt độ quá thấp quá trình bị cản trở).

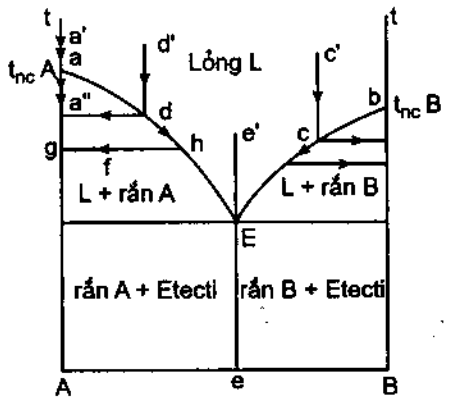
§47. HỆ HAI CẤU TỬ (HỆ BẬC HAI)

1. Hệ hai cấu tử hoà tan vào nhau ở pha lỏng và không hoà tan ở pha rắn (không tạo thành dung dịch rắn)

Nói chung đối với hệ hai cấu tử, ngoài 3 biến số *T*, *P*, *V*, trạng thái của hệ còn phụ thuộc nồng độ, ví dụ N_2 của cấu tử thứ hai. Vì yếu tố thể tích ít có ý nghĩa, do đó khi xây dựng biểu đồ trạng thái của hệ hai cấu tử người ta thường chọn 3 biến số độc lập là *P*, *T* và N_2. Biểu đồ thể tích của hệ hai cấu tử hoà tan hoàn toàn vào nhau ở thể lỏng và không tạo thành dung dịch rắn được trình bày trên hình (47.1).



Hình 47.1. Biểu đồ pha thể tích của hệ hai cấu tử có điểm etecti và không tạo thành dung dịch rắn.



Hình 47.2. Biểu đồ nóng chảy của hệ hai cấu tử có điểm etecti và không tạo thành dung dịch rắn (kiểu I)

Ở nhiệt độ cao, hai cấu tử tồn tại ở thể khí hoặc hơi. Mặt cong *mknpqo* ứng với hơi bão hoà. Vùng *mkk'npqq'o* ứng với cân bằng lỏng hơi. Nếu hạ nhiệt độ đến mặt *eacfbd*

gồm hai mặt cong dạng quyển sách mở thì pha lỏng bắt đầu kết tinh. Vùng nằm giữa mặt *eacfbd* và mặt phẳng *rsut* là vùng tồn tại của tinh thể A với pha lỏng hoặc tinh thể *B* với pha lỏng. Phía dưới mặt *srut* là vùng của hỗn hợp cơ học của hai loại tinh thể *A* và *B*.

Để đơn giản ta có thể xét cân bằng ở áp suất không đổi, khi đó chỉ cần khảo sát biểu đồ phẳng với hai biến số *T* và *N*, ví dụ biểu đồ nhận được trên mặt cắt *ABnm*. Vì cân bằng lỏng – hơi biểu diễn bởi hai đường *mkn* và *mk'n* đã được khảo sát ở chương dung dịch (xem hình 37.2) do đó ở đây chỉ cần khảo sát phần biểu đồ ABce ứng với cân bằng lỏng rắn thường được gọi là biểu đồ nóng chảy.

Biểu đồ nóng chảy của hệ hai cấu tử *A* và *B* hoà tan vào nhau ở thể lỏng nhưng không hoà tan vào nhau ở thể rắn được trình bày trên hình (47.2). Vì P = cosnt, do đó thay cho hệ thức (45.5), khi tính số bậc tự do ta phải dùng hệ thức :

$$f' = n + 1 - k \qquad (47.1)$$

f' được gọi là số bậc tự do quy ước.

Nếu điểm biểu diễn của hệ là điểm *a'* (chỉ có cấu tử *A* tinh khiết) thì khi làm lạnh đến điểm a cấu tử *A* bắt đầu kết tinh. Tại điểm *a* số pha *k* có thể bằng 1 trước và sau khi kết tinh) hoặc 2 (trong lúc kết tinh), vì vậy theo (47.1). $f' = 1 + 1 - k = 1$ hoặc 0. Tại *a* quá trình kết tinh xảy ra ở nhiệt độ không đổi, khi kết tinh xong, nếu tiếp tục mất nhiệt thì hệ sẽ chuyển xuống *a"*.

Nếu ta thêm vào thể lỏng của *A* cấu tử thứ hai *B* thì theo định luật Raoult dung dịch sẽ bắt đầu kết tinh ở nhiệt độ thấp hơn so với nhiệt độ kết tinh của cấu tử *A* tinh khiết. Đường cong *aE* thể hiện sự hạ thấp nhiệt độ bắt đầu kết tinh của cấu tử *A* khi tăng nồng độ cấu tử *B*. Cũng tương tự như vậy, đường cong *BE* thể hiện sự hạ thấp nhiệt độ bắt đầu kết tinh của cấu tử *B* khi tăng nồng độ cấu tử *A*. Cả hai đường cong này gặp nhau tại *E* được gọi là *điểm etecti*. Như vậy điểm *etecti* có thể đạt được từ hai phía và có toạ độ (nhiệt độ, thành phần) hoàn toàn xác định.

Chẳng hạn, nếu xuất phát từ điểm *d'* thì khi hạ nhiệt độ đến điểm *d* cấu tử *A* bắt đầu kết tinh. Vì *A* kết tinh nên pha lỏng trở nên giàu *B* hơn, kết quả là nhiệt độ kết tinh hạ xuống, cân bằng không thể dừng tại điểm *d* mà sẽ chạy theo đường *dE*. Cũng tương tự như vậy, nếu xuất phát từ điểm *c'* thì khi hạ nhiệt độ đến điểm *c* cấu tử *B* bắt đầu kết tinh và điểm *c* sẽ di chuyển theo đường *CE*. Ở phía trên đường kết tinh *aEb* hệ là một pha ($k = 1, f' = 2$), ở phía dưới đường này hệ là hai pha (pha lỏng và tinh thể *A* hoặc *B*, $f' = 1$), còn ở ngay trên đường *aEb* hệ gồm một pha là pha lỏng bão hoà.

Đường nóng chảy (kết tinh) *aEb* cũng có thể gọi là *đường hoà tan*, vì nó biểu thị nồng độ bão hoà của cấu tử này đối với cấu tử kia trong dung dịch lỏng. Chẳng hạn đường *aE* biểu diễn sự phụ thuộc vào nhiệt độ của tính tan cấu tử *A* trong thể lỏng của cấu tử *B*.

Tại điểm etecti E hệ có 3 pha (pha lỏng, tinh thể A, tinh thể B) do đó $f' = 0$, nhưng cũng có thể xem E là điểm giới hạn của các vùng một pha hoặc hai pha.

Nếu thành phần pha lỏng lấy đúng tại điểm e' thì khi làm lạnh đến nhiệt độ ứng với điểm E cả hai cấu tử A và B đồng thời kết tinh, ta thu được hỗn hợp hai loại tinh thể A và B riêng biệt.

Hỗn hợp etecti là hỗn hợp cơ học của hai loại tinh thể rất mịn trộn lẫn vào nhau (thuộc hai pha khác nhau) có thành phần hoàn toàn xác định gọi là *thành phần etecti* và cùng nóng chảy ở nhiệt độ xác định gọi là *nhiệt độ etecti*.

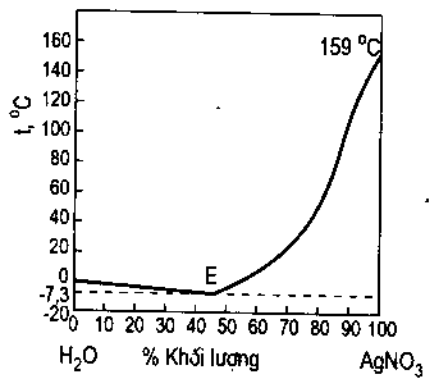
Phía dưới nhiệt độ etecti hệ gồm hai pha rắn, do đó $f' = 2 + 1 - 2 = 1$, nghĩa là chỉ cần biết nhiệt độ là đủ để xác định trạng thái cân bằng pha. Việc chỉ thêm nồng độ là không cần thiết, vì mỗi pha rắn đều là cấu tử tinh khiết, còn tỉ lệ khối lượng giữa các pha tuy có thể tự do thay đổi nhưng tỉ lệ này không phải là thông số cần thiết trong việc xét cân bằng pha. Ngược lại, từ biểu đồ trạng thái ta có thể tính được tỉ lệ khối lượng giữa các pha cân bằng theo quy tắc đòn bẩy (38.1).

Ví dụ, nếu trạng thái chung của toàn hệ được biểu diễn bởi điểm f trên hình 47.2, thì theo quy tắc đòn bẩy ta có :

$$\frac{\textit{khối lượng tinh thể } A}{\textit{khối lượng pha lỏng}} = \frac{fh}{fg} \qquad (47.2)$$

Ví dụ về các hệ có biểu đồ nóng chảy (kiểu I) vẽ trên hình (47.2) : Bi – Cd, Pb – Ag, Au – Tl, KCl – LiCl, CaO – MgO, v.v...

Hỗn hợp muối lạnh. Ngoài hệ các kim loại và các hợp chất, dung dịch nước của nhiều muối và chất điện li thuộc những hệ không hình thành hợp chất hoá học. Biểu đồ trạng thái của các hệ này có dạng tương tự như hình 47.2. Ví dụ trên hình 47.3 trình bày biểu đồ trạng thái của hệ $H_2O - AgNO_3$. Đối với các hệ này hỗn hợp etecti được gọi là *hỗn hợp muối lạnh*, đó là hỗn hợp cơ học các tinh thể rất mịn của muối và nước đá lẫn vào nhau có thành phần và nhiệt độ nóng chảy xác định. Nói chung những chất điện li hoà tan mạnh trong nước thường có nhiệt độ etecti thấp. Người ta thường sử dụng hỗn hợp muối lạnh để tạo ra những nhiệt độ thấp ổn định. Nếu trong hệ có mặt nước đá và muối không tan thì nước đá khi nóng chảy sẽ hấp thụ nhiệt của hệ, còn muối hoà tan vào nước từ nước đá chảy ra có tác dụng giữ cho dung dịch có nồng độ ở điểm etecti. Điểm muối lạnh của một số chất điện li được nêu ra ở bảng 47.1.

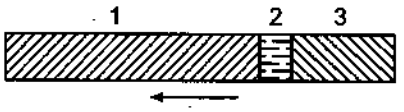


Hình 47.3. Biểu đồ nóng chảy của hệ nước – bạc nitrat.

Bảng 47.1. **Điểm muối lạnh của một số chất điện li**

Chất điện li	% khối lượng muối khan trong dung dịch	Nhiệt độ muối lạnh (°C)	Chất điện li	% khối lượng muối khan trong dung dịch	Nhiệt độ muối lạnh (°C)
Na_2SO_4	3,8	−1,2	NaCl	22,4	−21,2
$CuSO_4$	11,9	−1,6	$MgCl_2$	21,6	−38,6
$FeSO_4$	13,04	−1,8	K_2CO_3	39,5	−36,5
Na_2CO_3	5,9	−2,1	$CuCl_2$	36,3	−40
KNO_3	11,6	−2,8	$CaCl_2$	30,2	−50
$MgSO_4$	19	−3,9	$FeCl_3$	33,1	−55
$ZnSO_4$	27,2	−6,5	$ZnCl_2$	51	−62
KCl	19,5	−11	KOH	31,5	−65
$(NH_4)_2SO_4$	38,4	−19	CrO_3	57,2	−105

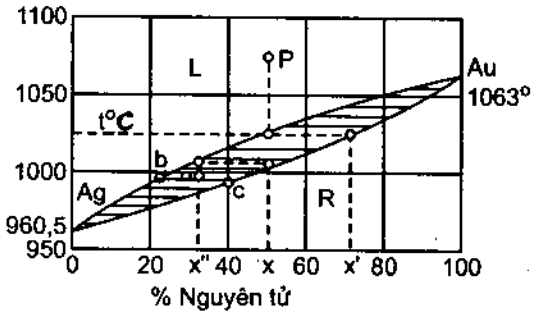
Từ biểu đồ 47.2 ta thấy đối với dung dịch có nồng độ cấu tử *B* thấp (điểm biểu diễn ở phía trái đường *e'E* (thì khi hạ nhiệt độ đến đường *aE* chỉ có cấu tử *A* kết tinh, còn B nằm lại trong dung dịch. Dựa trên quy luật này người ta đề ra *phương pháp nóng chảy vùng* để làm sạch các chất rắn. Trên hình 47.4 trình bày sơ đồ làm sạch kim loại gecmani bằng phương pháp này. Kim loại được đặt trong một thuyền chuyển động với tốc độ nhất định qua một vùng hẹp có nhiệt độ cao để kim loại có thể nóng chảy. Tạp chất chứa trong thỏi kim loại được tập trung vào pha lỏng di chuyển từ đầu này đến đầu kia của thỏi và được kết tinh cuối cùng ở cuối thỏi. Qua nhiều lần làm sạch như vậy có thể đạt được độ tinh khiết một nguyên tử tạp chất trên 10^8 nguyên tử Ge.



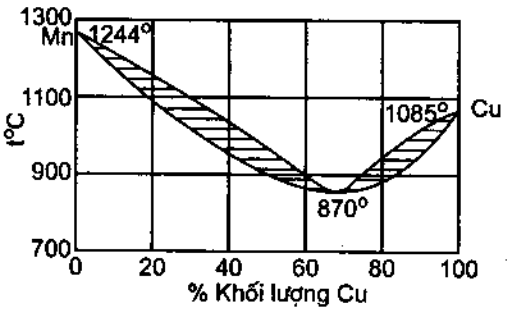
Hình 47.4. Sơ đồ làm sạch gecmani bằng phương pháp nóng chảy vùng.
1. Kim loại ban đầu ; 2. Vùng nóng chảy ; 3. Kim loại tinh khiết.

2. Hệ hai cấu tử hoà tan hoàn toàn vào nhau ở pha lỏng và pha rắn (tạo thành dung dịch rắn)

Biểu đồ nóng chảy của hệ hai cấu tử tạo thành dung dịch rắn ở mọi tỉ lệ được trình bày trên hình 47.5 (hệ Au − Ag). Biểu đồ này có dạng giống biểu đồ (37.6) biểu diễn cân bằng lỏng hơi đã khảo sát trong chương dung dịch. Trên biểu đồ 47.5 đường cong trên được gọi là đường lỏng biểu diễn nhiệt độ bắt đầu kết tinh phụ thuộc vào thành phần pha lỏng ; đường cong dưới được gọi là đường rắn biểu diễn nhiệt độ bắt đầu nóng chảy phụ thuộc vào thành phần pha rắn. Vùng nằm giữa hai đường này là vùng dị thể gồm dung dịch lỏng và dung dịch rắn ở trạng thái cân bằng. Nếu *a* là điểm biểu diễn hệ nằm trong vùng dị thể thì thành phần dung dịch lỏng và rắn tương ứng được biểu diễn bởi hai điểm *b* và *c*, còn tỉ lệ pha lỏng và pha rắn được xác định bởi tỉ lệ hai đoạn thẳng *ac* và *ab* theo quy tắc đòn bẩy (47.3).



Hình 47.5. Biểu đồ nóng chảy của hệ vàng – bạc tạo thành dung dịch rắn ở mọi tỉ lệ (kiểu II).



Hình 47.6. Biểu đồ nóng chảy của hệ mangan – đồng có điểm cực tiểu trên đường nóng chảy (kiểu II').

Nếu trạng thái của hệ được biểu diễn bằng điểm P có thành phần x thì khi hạ nhiệt độ đến t^0 những tinh thể đầu tiên của dung dịch rắn xuất hiện có thành phần $x' > x$, nghĩa là pha lỏng trở nên giàu Ag hơn. Trên cơ sở quy luật này có thể thực hiện được việc tách riêng hai cấu tử bằng phương pháp *kết tinh phân đoạn* mà nguyên tắc cũng giống như phương pháp chưng cất phân đoạn đã xét ở mục 37. Khác với cân bằng lỏng hơi, cân bằng rắn lỏng được thiết lập rất chậm, do khó khăn về khuyếch tán trong pha rắn, đặc biệt ở nhiệt độ thấp. Vì vậy nếu những tinh thể xuất hiện đầu tiên có thành phần x' thì thành phần đó thường không thay đổi kịp để luôn luôn ở thế cân bằng với thành phần pha lỏng ngày càng giầu cấu tử Ag trong quá trình kết tinh. Kết quả khi toàn bộ pha lỏng đã kết tinh xong thì thành phần dung dịch rắn không phải có giá trị đồng nhất x, mà biến thiên liên tục từ x' đến x.

Như vậy dung dịch rắn là pha rắn có thành phần đồng nhất hoặc biến đổi liên tục. Trên biểu đồ 47.5 thành phần đó có thể thay đổi liên tục từ 0 – 100%. Sự biến đổi rộng như vậy về thành phần trong dung dịch rắn chỉ có thể nhận được đối với các hệ mà các cấu tử có tính chất gần giống nhau, ví dụ về kích thước nguyên tử, để cho sự thế cấu tử này bằng cấu tử kia không gây ra sức căng quá lớn trong mạng lưới tinh thể. Trong ví dụ trên vàng và bạc cùng thuộc một phân nhóm trong bảng tuần hoàn, có kích thước nguyên tử gần nhau. Các hệ tương tự là Au – P_d ; Ag – Pd ; Cu – Pd ; Cu – Ni ; Cu – Au ; NaCl – NaBr ; Al_2O_3 – Cr_2O_3 ; H_2O – D_2O, v.v...

Vì nhiệt độ nóng chảy được coi là một tiêu chuẩn của độ tinh khiết nên cần lưu ý rằng đối với các hệ này điểm nóng chảy của dung dịch rắn có thể cao hơn điểm nóng chảy của cấu tử tinh khiết.

Điều này không mâu thuẫn với định luật Raoult khẳng định rằng nhiệt độ nóng chảy của dung dịch bao giờ cũng thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của dung môi tinh khiết (khi hạ nhiệt độ cấu tử tinh khiết được tách ra (kết tinh)).

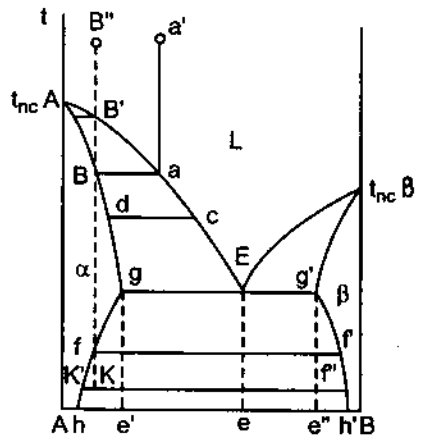
Trên hình 47.6 trình bày biểu đồ nóng chảy của hệ Mn – Cu. Trong trường hợp này các đường cong kết tinh và nóng chảy đi qua cực tiểu giống như trường hợp dung dịch lỏng có điểm sôi đẳng phí (xem hình 37.7) các hệ khác có biểu đồ tương tự là Cr – Co, Cu – Au, v.v... Kim loại Na và K có thể tạo thành hệ tồn tại ở thể lỏng ở nhiệt độ phòng, vì điểm cực tiểu trên đường nóng chảy của dung dịch rắn khá thấp. Cả hai

biểu đồ 47.6 và 47.5 có thể xem thuộc cùng một kiểu (kiểu II) vì có đặc điểm chung là hai cấu tử tạo thành dung dịch ra mọi tỉ lệ.

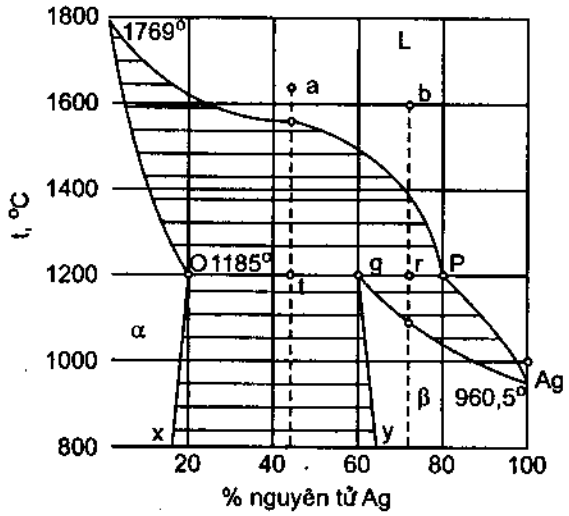
Nhiều tính chất của các hợp kim, xi măng, vật liệu gốm v.v... phụ thuộc vào sự có mặt của các dung dịch rắn được tạo thành. Việc tiến hành các quá trình *tôi* và *ram* thép chính là để tạo ra các dung dịch rắn có độ cứng thích hợp. Thép là dung dịch rắn của cacbon trong các hợp chất khác nhau giữa sắt và cacbon. Dung dịch rắn kết tinh ở nhiệt độ cao rất cứng. Dựa vào biểu đồ nóng chảy để chọn thành phần, sau khi cho kết tinh ở nhiệt độ thích hợp người ta nhúng thật nhanh hợp kim thu được vào dầu hoặc nước lạnh để cho dung dịch rắn bền vững về mặt nhiệt động ở nhiệt độ thấp không kịp hình thành. Sau đó người ta lại đưa hợp kim lên nhiệt độ cao nhưng thấp hơn lúc đầu, nhằm tạo điều kiện thuận lợi để một phần hợp kim dẻo được hình thành. Bằng cách đó có thể nhận được các loại thép có độ cứng khác nhau.

3. Hệ hai cấu tử hoà tan hoàn toàn ở pha lỏng nhưng hoà tan hạn chế ở pha rắn (tạo thành dung dịch rắn có thành phần giới hạn)

Nếu hai cấu tử khác nhau nhiều về tính chất, khi sự sai lệch khỏi tính lí tưởng quá lớn thì đến một giới hạn nồng độ nhất định dung dịch rắn sẽ tách thành hai pha khác nhau tương tự như sự tách lớp của dung dịch lỏng đã xét ở mục 38. Biểu đồ nóng chảy trong trường hợp này được trình bày trên hình 47.7 có dạng tương tự biểu đồ 38.1. Biểu đồ loại này (kiểu III) đặc trưng cho các hệ Cu – Ag, Pb – Sn, $NaNO_3$ – KNO_3 v.v...



Hình 47.7. Biểu đồ nóng chảy của hệ hai cấu tử hoà tan hạn chế ở pha rắn (kiểu III)



Hình 47.8. Biểu đồ nóng chảy của hệ platin – bạc hoà tan hạn chế ở pha rắn (kiểu III')

Nếu xuất phát từ điểm *a'* có thành phần nằm giữa *e* và *e'* thì khi làm lạnh hệ đến điểm *a* những tinh thể của dung dịch rắn α có thành phần ứng với điểm *b* xuất hiện. Trong quá trình kết tinh thành phần pha lỏng *L* chạy theo đường *aE*, còn pha rắn α – theo đường *bg*. Nếu xuất phát từ dung dịch giàu cấu tử *B* hơn thì trong quá trình kết tinh ta sẽ nhận được dung dịch rắn β. Điểm *E* cũng được gọi là điểm etecti. Trong thời gian

kết tinh tại nhiệt độ etecti hệ gồm 3 pha (pha lỏng L và hai pha rắn α và β có thành phần g và g' tương ứng). Khi kết tinh xong trong hệ còn lại 2 dung dịch rắn α và β có thành phần biểu diễn bằng hai đường gh và $g'h'$ tương ứng.

Nếu xuất phát từ điểm b'' có thành phần nằm ở phía trái điểm e' (rất nghèo cấu tử B) thì quá trình kết tinh cũng xảy ra như trên, nhưng vì dung dịch rắn α không thể giàu cấu tử B hơn so với dung dịch xuất phát b'', do đó sự thay đổi thành phần của pha rắn α phải dừng lại ở điểm b ; nếu tiếp tục hạ nhiệt độ cho đến điểm f thì trong hệ chỉ có mặt một pha rắn α. Tại f bắt đầu xuất hiện các tinh thể của pha rắn β có thành phần ứng với điểm f' nằm cân bằng với pha α. Ở nhiệt độ thấp hơn nữa trạng thái chung của hệ được đặc trưng bằng điểm k biểu diễn sự cân bằng giữa hai dung dịch rắn α và β có thành phần k' và k'' tương ứng.

Từ biểu đồ 47.7 ta nhận thấy nếu xuất phát từ dung dịch lỏng giàu A hơn thì khi kết tinh thu được tinh thể càng giàu A hơn, còn từ dung dịch lỏng giàu B hơn sẽ thu được tinh thể càng giàu B hơn.

Trên hình 47.8 trình bày biểu đồ nóng chảy của hệ Pt – Ag. Điểm khác biệt so với biểu đồ 47.7 là ở đây dù xuất phát từ dung dịch có nồng độ nào thì pha rắn thu được bao giờ cũng giàu Pt hơn so với pha lỏng. Tuy nhiên điểm giống nhau giữa hai loại biểu đồ này là chúng đều biểu diễn sự hoà tan hạn chế của hai cấu tử trong dung dịch rắn, vì vậy chúng được xếp chung cùng một kiểu (kiểu III).

Nếu hệ xuất phát từ điểm a thì quá trình làm lạnh từ a đến t (1185^{o}) cũng xảy ra giống như trên, nghĩa là xuất hiện dung dịch rắn α giàu Pt nằm cân bằng với dung dịch lỏng L. Tại điểm t hệ có hai pha : pha rắn O cân bằng với pha lỏng p. Nếu tiếp tục mất nhiệt thì dung dịch rắn β có thành phần q nghèo Pt hơn so với điểm xuất phát a xuất hiện. Vì q nằm trung gian giữa O và p, do đó sự hình thành dung dịch rắn β gắn với sự tiêu hao dung dịch rắn α và lỏng L. Trong quá trình kết tinh pha rắn β tại q hệ có ba pha tượng trưng bởi 3 điểm O, q và p. Khi kết tinh xong, trong hệ chỉ còn hai pha rắn O và q. Nếu tiếp tục hạ nhiệt độ thì thành phần của hai pha rắn α và β thay đổi theo hai đường ox và qy tương ứng.

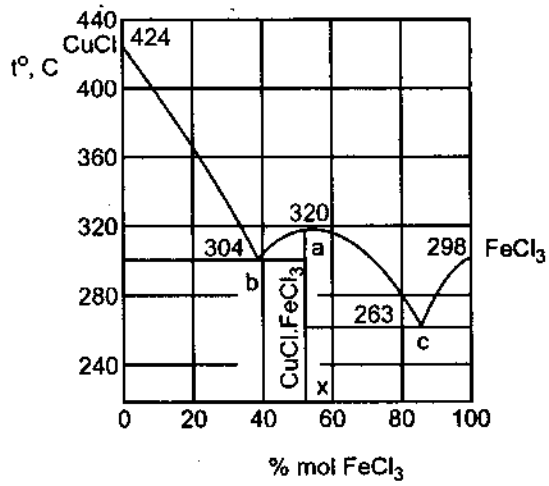
Nếu hệ xuất phát từ điểm b thì khi làm lạnh đến điểm r (1185^{o}) hệ vẫn gồm hai pha là O và p, và khi tiếp tục mất nhiệt dung dịch rắn β có thành phần q được hình thành nhờ sự tiêu hao hai pha O và p. Tuy nhiên ở đây vì dung dịch xuất phát giàu Ag hơn so với pha q, do đó toàn bộ pha O đã kết tinh trước đó sẽ bị tiêu hao hết, sau đó trong hệ chỉ còn hai pha là q và p. Nếu tiếp tục hạ nhiệt độ thì thành phần của hai pha cân bằng β và L sẽ thay đổi theo đường rắn qd và đường lỏng pd tương ứng.

4. Hệ hai cấu tử tạo thành hợp chất hoá học có điểm nóng chảy toàn đẳng (bền ở nhiệt độ nóng chảy)

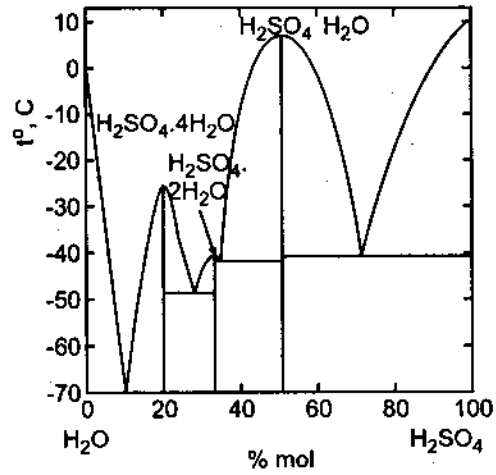
Trên hình 47.9 trình bày biểu đồ nóng chảy của hệ CuCl – $FeCl_3$ (kiểu IV). Ở đây giữa hai cấu tử hình thành hợp chất hoá học CuCl.$FeCl_3$ ứng với thành phần 50% mol

$FeCl_3$. Hợp chất này bền, nóng chảy ở 320°C không bị phân huỷ (có điểm nóng chảy toàn đẳng). Từ hình 47.9 ta thấy hợp chất hoá học $CuCl.FeCl_3$ tạo với mỗi cấu tử CuCl và $FeCl_3$ riêng biệt các hệ có biểu đồ nóng chảy kiểu I. Vì vậy biểu đồ 47.9 có thể xem như sự ghép lại hai biểu đồ của hai hệ có dạng như vẽ trên hình 47.2, mỗi hệ có điểm etecti riêng (304°C và 263°C) và có thể áp dụng ở đây tất cả những điều đã phân tích khi xét biểu đồ kiểu I.

Vì sao đường cong đi qua điểm a trên hình 47.9 là một đường liên tục có cực trị ? Thực ra *ab* và *ac* là hai đường kết tinh thuộc hai hệ khác nhau, và *a* chỉ là điểm mút của hai đường này, là một điểm bất thường chứ không phải cực trị của đường *cab* nói chung. Nhưng trường hợp này tương đối hiếm và chỉ xảy ra đối với những hệ mà hợp chất hoá học được hình thành rất bền, hoàn toàn không phân li ở nhiệt độ nóng chảy *a*.



Hình 47.9. Biểu đồ nóng chảy của hệ $CuCl - FeCl_3$ tạo thành hợp chất hoá học có điểm nóng chảy toàn đẳng (kiểu IV).



Hình 47.10. Biểu đồ nóng chảy của hệ nước – axit sunfuric tạo thành nhiều hợp chất hoá học.

Trong thực tế các hợp chất hoá học được hình thành thường bị phân li phần nào khi nóng chảy ; ví dụ hợp chất $CuCl.FeCl_3$ bị phân li một phần thành CuCl và $FeCl_3$. Kết quả ở phía trái trục *ax* có một lượng nhất định $FeCl_3$ trong dung dịch – còn ở phía phải – một lượng nhất định CuCl. Vì vậy khi đi qua điểm a nồng độ CuCl và $FeCl_3$ biến đổi liên tục làm cho đường *cab* trở thành một đường cong liên tục có cực trị.

Giữa hai cấu tử có thể hình thành không phải là một, mà nhiều hợp chất có thành phần khác nhau. Trên hình 47.10 trình bày biểu đồ nóng chảy của hệ $H_2O - H_2SO_4$. Trong biểu đồ này ta có thể phân biệt ba hợp chất khác nhau có công thức chung

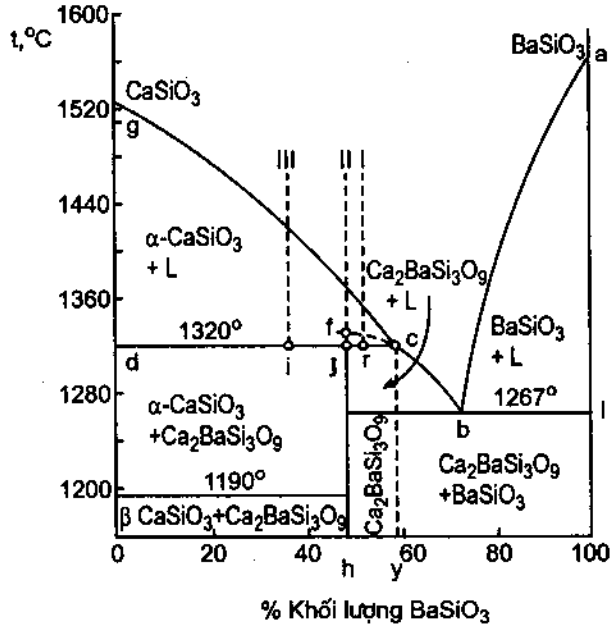
$$H_2SO_4.nH_2O \ (n = 1, 2, 4)$$

và 4 điểm muối lạnh (điểm etecti), điểm thấp nhất ứng với nhiệt độ –70°C và 10% *mol* H_2SO_4.

5. Hệ hai cấu tử hình thành hợp chất hoá học nóng chảy không toàn đẳng (bị phân huỷ ở thể rắn trước khi nóng chảy).

Trên hình 47.11 trình bày biểu đồ nóng chảy (kiểu V) của hệ hai cấu tử $CaSiO_3$ – $BaSiO_3$ hình thành hợp chất hoá học $Ca_2BaSi_3O_9$ bị phân huỷ ở 1320°C trước khi đạt nhiệt độ nóng chảy. Người ta nói hợp chất đó nóng chảy không toàn đẳng với nghĩa là khi hoá lỏng, do bị phân huỷ mà thành phần hoá học của pha rắn và pha lỏng không giống nhau.

Trên hình 47.11. đường ab là đường kết tinh của $BaSiO_3$. Nếu hợp chất $Ca_2BaSi_3O_9$ bền ở nhiệt độ f' thì đường $f'b$ đã là đường kết tinh của nó, tuy nhiên hợp chất này chỉ tồn tại ở nhiệt độ thấp hơn đường cd, vì vậy cb là đường kết tinh hợp chất này, còn gc là đường kết tinh $CaSiO_3$.



Hình 47.11. Biểu đồ nóng chảy của hệ $CaSiO_3$ – $BaSiO_3$ tạo thành hợp chất hoá học nóng chảy không toàn đẳng (kiểu V)

Các quá trình kết tinh $BaSiO_3$ (vùng *abl*), $CaSiO_3$ (vùng *gcd*) và hợp chất $Ca_2BaSi_3O_9$ (vùng *bcfk*) không khác các quá trình kết tinh đã xét trên biểu đồ kiểu I (hình 47.2), vì vậy để thấy rõ đặc điểm của loại hệ này chỉ cần xét quá trình kết tinh tại nhiệt độ ứng với đường cd của ba dung dịch có điểm xuất phát là I, II và III.

Cả 3 dung dịch này khi làm lạnh đến nhiệt độ ứng với đường cd thì trong hệ chỉ có pha rắn $CaSiO_3$ (điểm *d*) và pha lỏng (điểm *c*).

Nếu tiếp tục bị mất nhiệt thì pha rắn $Ca_2BaSi_3O_9$ được hình thành do tương tác giữa pha rắn $CaSiO_3$ và pha lỏng *L* có thành phần *y*. Trong quá trình kết tinh $Ca_2BaSi_3O_9$ trên đường *cd*, hệ có hai pha rắn và một pha lỏng, do đó số bậc tự do quy ước $f' = n + 1 - k$ $= 2 + 1 - 3 = 0$. Tuy nhiên khi hạ nhiệt độ xuống dưới đường cd thì số pha trong hệ sẽ thay đổi khác nhau tuỳ thuộc thành phần của dung dịch ban đầu.

Nếu xuất phát từ dung dịch II có thành phần trùng với thành phần *h* của hợp chất hoá học thì cả hai pha rắn $CaSiO_3$ và lỏng *L* đều được dùng hết cùng một lúc để tạo ra hợp chất hoá học, do đó khi hạ nhiệt độ trong hệ chỉ còn lại một pha rắn duy nhất là $Ca_2BaSi_3O_9$ được biểu diễn bằng đường *fh*.

Nếu xuất phát từ dung dịch I nghèo $CaSiO_3$ hơn so với hợp chất hoá học thì $CaSiO_3$ sẽ được sử dụng hết trong lúc pha lỏng *L* vẫn còn, vì vậy việc hạ nhiệt độ sẽ đưa đến

việc tiếp tục kết tinh hợp chất hoá học, còn thành phần lỏng sẽ chạy theo đường *cb*. Tại *b* pha lỏng có thành phần etecti, vì vậy nếu hạ nhiệt độ xuống dưới đường *kl* trong hệ sẽ có hai pha rắn $Ca_2BaSi_3O_9$ và $BaSiO_3$.

Nếu xuất phát từ dung dịch III giàu $CaSiO_3$ hơn so với hợp chất hoá học thì ngược lại, pha lỏng sẽ được sử dụng hết trong lúc pha rắn $CaSiO_3$ vẫn còn, vì vậy khi hạ nhiệt độ đến 1190°C trong hệ sẽ có hai pha rắn là $CaSiO_3$ và $Ca_2BaSi_3O_9$. Dưới nhiệt độ này, $CaSiO_3$ sẽ chuyển từ dạng thù hình α sang dạng β.

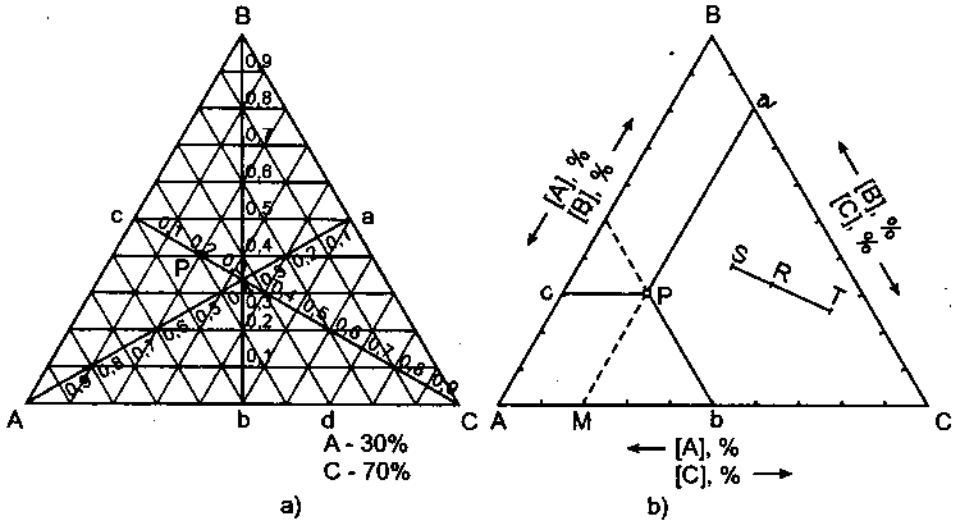
Điểm *c* trên biểu đồ 47.11 được gọi là *điểm peritecti*. Cũng giống như điểm etecti *b*, điểm peritecti *c* có nhiệt độ và thành phần xác định, nhưng khác với điểm etecti, ở đó hai pha rắn cân bằng *k* và *l* có thành phần nằm về hai phía của điểm *b*, đối với điểm peritecti thì hai pha rắn *d* và *f* cùng nằm về một phía so với điểm *c*.

§48. HỆ BA CẤU TỬ (HỆ BẬC BA)

1. Biểu đồ của hệ ba cấu tử

Theo quy tắc pha (45.5), đối với hệ ba cấu tử ta có $f = n + 2 - k = 5 - k$. Nếu số pha $k = 1$ ta có số bậc tự do cao nhất $f = 4$ trạng thái của hệ không thể biểu diễn trong không gian ba chiều. Nếu cố định áp suất ($P = const$) ta có $f = 3$, khi đó trạng thái của hệ có thể biểu diễn bằng biểu đồ thể tích với một trục là nhiệt độ (hình 48.2). Nếu cố định cả áp suất và nhiệt độ ($P, T = const$) ta có $f = 2$, khi đó trạng thái của hệ có thể biểu diễn bằng biểu đồ phẳng, trên đó chỉ có thể ghi thành phần của hệ.

a) Biểu đồ tam giác. Thành phần phần trăm (khối lượng hoặc *mol*) của hệ ba cấu tử có thể biểu diễn trên biểu đồ tam giác (hình 48.1)



Hình 48.1. Biểu diễn thành phần của hệ ba cấu tử bằng biểu đồ tam giác.

Vẽ một tam giác đều ABC và 3 đường cao *Aa, Bb, Cc* mà độ dài được quy ước bằng đơn vị. Chia các đường cao thành 10 phần bằng nhau và kẻ các đường song song với các cạnh. Gibbs dựa vào các đường cao này để tính thành phần % của hệ ba cấu tử. Các đỉnh *A, B, C* biểu diễn các cấu tử tinh khiết (100%), các cạnh của tam giác biểu diễn 0% thành phần của các cấu tử đối diện. Ví dụ trên cạnh *AC*, *[B]* = 0%. Các đường song song với các cạnh biểu diễn thành phần cố định của cấu tử, đối diện. Ví dụ trên đường *ac*, [*B*] = 50%. Thành phần tại một điểm bất kì trên đồ thị bằng độ dài của các đường thẳng góc hạ từ điểm đó xuống các cạnh. Ví dụ tại điểm *P* ta có [*A*] = 50%, [*B*] = 30%, [*C*] = 20%.

Vì các đường song song không những chia đều đường cao, mà còn chia đều các cạnh, do đó Rozeboom đề nghị sử dụng độ dài các cạnh để tính thành phần. Ví dụ để tính thành phần tại P, thay cho việc hạ các đường thẳng góc để tìm khoảng cách đến các cạnh, có thể kẻ các đường song song *Pa, Pb, Pc* với các cạnh trong đó *Pa* = [*A*] = 50%, *Pb* = [*B*] = 30%, *Pc* = [*C*] = 2%. Rõ ràng phương pháp Gibbs và Rozeboom tương đương nhau.

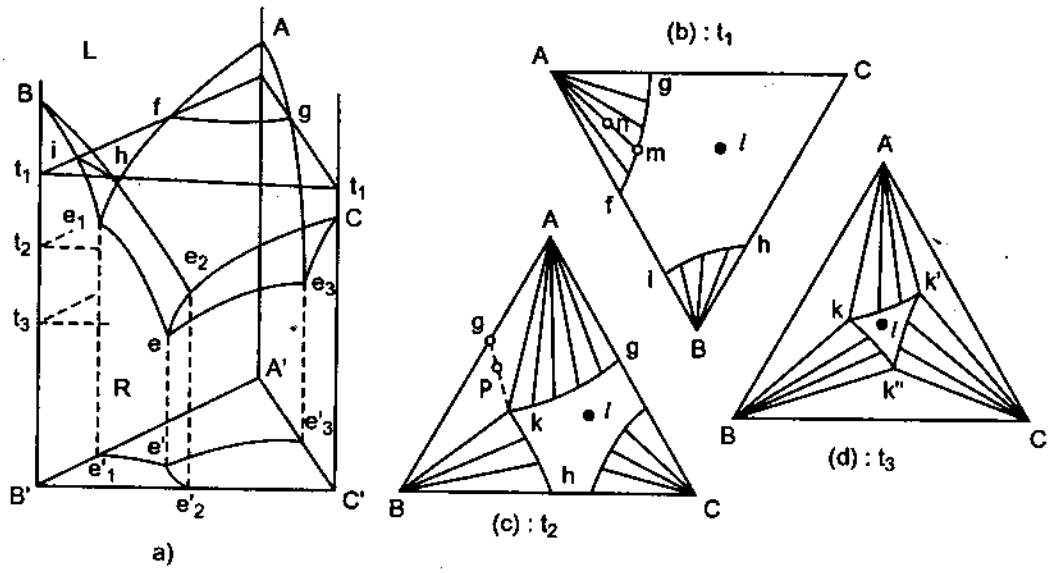
Từ tính chất của tam giác ta suy ra : tất cả các điểm biểu diễn nằm trên một đường thẳng đi qua một đỉnh của tam giác đều ứng với tỉ lệ không đổi của hai cấu tử kia. Ví dụ trên đường *Bb* (hình 48.1) [*A*] : [*C*] = 1 : 1 ; trên đường *Bd* [*A*] : [*C*] = 3 : 7.

Quy tắc đòn bẩy (38.1) cũng áp dụng được cho biểu đồ tam giác. Ví dụ, nếu điểm biểu diễn chung R của hệ ứng với sự cân bằng giữa hai pha *S* và *T* (hình 48.1b) thì tỉ lệ khối lượng pha *S*/pha *T* = *RT*/*RS*. Đường nối hai pha *ST* được gọi là *đường liên kết.*

b) Biểu đồ thể tích. Sự biến đổi thành phần của hệ ba cấu tử theo nhiệt độ được biểu diễn bằng biểu đồ thể tích, trong đó trục thẳng góc với biểu đồ tam giác là trục nhiệt độ. Để đơn giản, ta lấy ví dụ trường hợp hệ ba cấu tử hoà tan hoàn toàn vào nhau ở thể lỏng và không tạo thành dung dịch rắn (hình 48.2). Đây là một hình lăng trụ có đáy tam giác, mỗi mặt bên của lăng trụ là một biểu đồ kiểu I của hệ hai cấu tử với các điểm etecti e_1, e_2 và e_3 tương ứng. Khi hạ nhiệt độ, các điểm etecti này chuyển dịch đến điểm *e* được gọi là điểm etecti bậc ba. Phía trên 3 mặt cong Ae_1ee_3, Be_1ee_2, Ce_2ee_3 mà ee_1, ee_2, ee_3 là các đường giao nhau giữa các mặt đó, hệ gồm một pha lỏng *L*, số bậc tự do quy ước $f' = n + 1 - k = 3 + 1 - 1 = 3$.

Phía dưới điểm etecti *e* hệ gồm 3 pha rắn R_A, R_B và R_C tinh khiết, vùng nằm giữa mặt phẳng đi qua *e* và 3 mặt cong nói trên là vùng dị thể gồm pha lỏng là dung dịch của 3 cấu tử và 1, 2 hoặc 3 pha rắn tuỳ thuộc vào nhiệt độ khảo sát.

Nếu hạ nhiệt độ đến T_1, mặt phẳng T_1 sẽ cắt 2 mặt cong Ae_1ee_3 và Be_1ee_2 tại hai đường *fg* và *ih*. Mặt cắt được vẽ riêng trên hình 48.2b. Tại điểm *l* hệ gồm một pha lỏng là dung dịch đồng thể gồm 3 cấu tử. Đường gf là đường kết tinh (nồng độ bão hoà) của cấu tử *A*, đường ih là đường kết tinh của cấu tử *B*. Các vùng *Agf* và Bih là vùng dị thể. Các đường rẻ quạt, ví dụ *Am* là đường liên kết. Tỉ lệ khối lượng giữa pha rắn và pha



Hình 48.2. Hệ 3 cấu tử không tạo thành dung dịch rắn có điểm etecti bậc 3.
(a) biểu đồ thể tích ; (b), (c), (d) - mặt cắt ở các nhiệt độ t_1, t_2, t_3.

lỏng tính theo quy tắc đòn bẩy. Ví dụ, nếu hệ có thành phần *n* nó sẽ tách thành phần pha rắn *A* và pha lỏng bão hoà *A* với tỉ lệ :

$$\frac{\textit{pha rắn A}}{\textit{pha lỏng m}} = \frac{nm}{nA}$$

Nếu hạ nhiệt độ đến t_2 thấp hơn điểm etecti e_1 nhưng cao hơn các điểm etecti e_2 và e_3 thì mặt cắt được trình bày trên hình 48.2c. *k* là điểm giao nhau của hai đường kết tinh vừa khảo sát, do đó dung dịch *k* bão hoà đối với cả hai cấu tử *A* và *B*, nghĩa là vùng *AkB* là vùng dị thể gồm hai pha rắn *A*, *B* và pha lỏng *k*. Tỉ lệ giữa các pha được tính như sau. Nếu thành phần của hệ được cho bởi điểm *p*, ta kẻ đường liên kết *kpq*. Theo quy tắc đòn bẩy ta có :

$$\frac{\textit{pha rắn A+pha rắn B}}{\textit{pha lỏng k}} = \frac{pk}{pq} ; \frac{\textit{pha rắn A}}{\textit{pha rắn B}} = \frac{qB}{qA}$$

Nếu hạ nhiệt độ đến t_3 thấp hơn 3 điểm e_1, e_2, e_3 nhưng cao hơn điểm *e* thì mặt cắt được trình bày trên hình 48.2d. Ở đây vùng *kk'k''* là vùng pha lỏng đồng thể, các vùng khác có ý nghĩa như đã khảo sát.

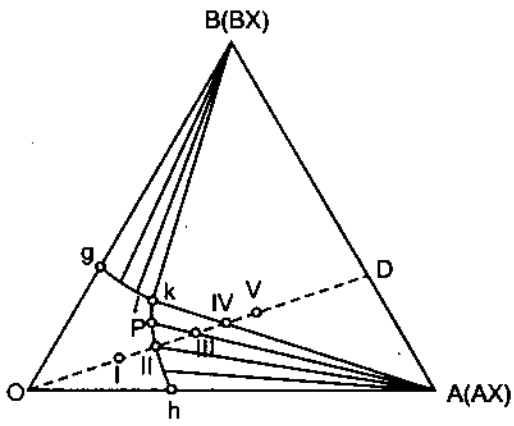
Nếu hạ nhiệt độ xuống thấp hơn điểm *e*, ví dụ ứng với mặt cắt *A'B'C'*, trong hệ không có pha lỏng, chỉ có 3 pha rắn *A*, *B* và *C*. Trên mặt cắt này ghi hình chiếu của các điểm etecti của hệ.

Ví dụ hệ có dạng biểu đồ vừa khảo sát là hệ bitmut, chì và thiếc.

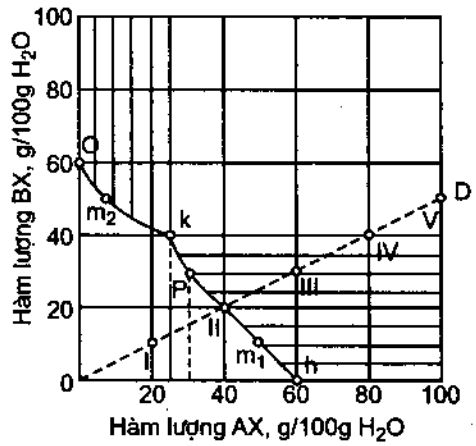
Đối với hệ này ta có e_1 = 125°C (Bi + Pb) ; e_2 = 135°C (B + Sn) ; e_3 = 181°C (Pb + Sn), *e* = 96°C (Bi + Pb + Sn).

2. Hệ nước và hai muối có ion chung. Biểu đồ tam giác và biểu đồ vuông góc

Trên hình 48.3 trình bày biểu đồ của hệ $AX - BX - H_2O$, trong đó A và B là các cation, X là anion chung. Ví dụ hệ $Pb(NO_3)_2 - NaNO_3 - H_2O$. Điều kiện 2 muối phải có ion chung là cần thiết để hệ có ba cấu tử, nếu không hệ sẽ có bốn cấu tử. Ví dụ đối với hệ NaCl – KBr – H_2O ta có phản ứng trao đổi : NaCl + KBr = NaBr + KCl. Như vậy trong hệ có 5 chất tạo thành và một phương trình gắn các nồng độ, do đó số cấu tử $n = 5 - 1 = 4$.



Hình 48.3. Biểu đồ pha tam giác của hệ AX – BX – H_2O



Hình 48.4. Biểu đồ vuông góc của hệ AX – BX – H_2O

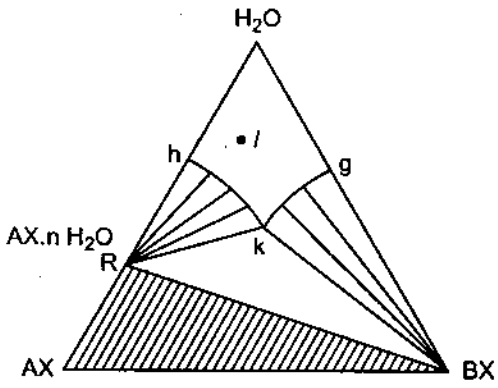
Giả thiết ta xuất phát từ dung dịch đồng thể có thành phần *I* ứng với 20*g AX* trong 100*g* H_2O và 10*g* BX trong 100*g* H_2O. Bây giờ ta theo dõi quá trình bay hơi nước trên hai đồ thị 48.3 và 48.4. Trong quá trình bay hơi tỉ lệ giữa hai muối không thay đổi, do đó điểm I sẽ chạy trên đường *OD*. Tại điểm II (40*g* AX và 20g *BX* trong 100*g* H_2O) dung dịch trở nên bão hoà đối với *AX*, *AX* bắt đầu kết tinh. Tại điểm III (60g AX và 30*g* BX trong 100*g* H_2O) tinh thể AX nằm cân bằng với dung dịch bão hoà *p* chứa 30*g AX* và 30*g BX* trong 100*g* H_2O, 30*g* AX còn lại nằm ở trạng thái tinh thể. Tại điểm IV dung dịch trở nên bão hoà đối với cả hai muối *AX* và *BX*. Tại đây ứng với 100*g* H_2O có 80*g AX* (25*g* trong dung dịch bão hoà *k* và 55*g* kết tinh) và 40*g BX*. Quá trình bay hơi tiếp theo không làm thay đổi nồng độ của dung dịch bão hoà *k* đối với cả hai muối (25*g AX* và 40*g BX* trong 100*g* H_2O), mà chỉ làm lượng tinh thể tăng lên. Ví dụ tại điểm *V* ta có 100 – 25 = 75*g AX* và 50 – 40 = 10*g BX* kết tinh trong 100*g* nước.

Qua ví dụ trên đây ta thấy việc sử dụng biểu đồ vuông góc trong trường hợp này cho phép tính nhanh hơn lượng muối ở các pha trong quá trình bay hơi nước.

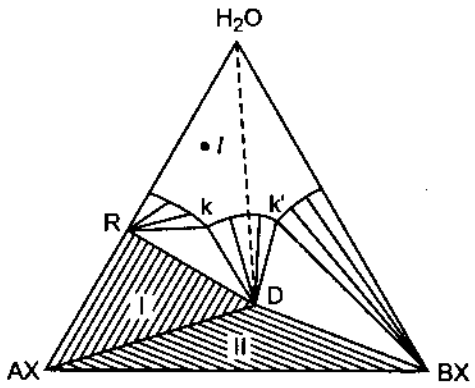
Trường hợp hình thành muối hiđrat. Trong trường hợp một muối kết tinh dưới dạng muối hiđrat, ví dụ *AX*. nH_2O, thì biểu đồ hoà tan có dạng như hình 48.5. Điểm *R* biểu

diễn muối hiđrat tinh khiết nằm trên cạnh $AX - H_2O$ của tam giác. Vùng gạch chéo $AX - R - BX$ là vùng của 3 pha rắn $AX.nH_2O$, AX và BX có tỉ lệ khác nhau. Các vùng khác có ý nghĩa như đã phân tích ở trên. Ví dụ vùng có điểm *l* là vùng dung dịch lỏng chưa bão hoà ; vùng *RkBX* là vùng dị thể gồm 2 pha rắn, *R*, *BX* và pha lỏng *k*.

Nếu ngoài muối hiđrat *R*, trong hệ còn hình thành hợp chất hoá học $p(AX)\ q(BX).r(H_2O)$ được kí hiệu *D* thì ở nhiệt độ thích hợp biểu đồ có dạng như vẽ trên hình 48.6.



Hình 48.5. Biểu đồ pha tam giác của hệ $AX - BX - H_2O$ tạo thành muối hiđrat (R) kết tinh



Hình 48.6. Biểu đồ pha tam giác của hệ $AX - BX - H_2O$ tạo thành muối hiđrat (*R*) và hợp chất hoá học (D)

Vùng gạch chéo I là vùng gồm 3 pha rắn *AX*, *R* và *D*. Vùng gạch chéo II gồm 3 pha rắn *AX*, *BX* và *D*. Các vùng khác có ý nghĩa như đã phân tích ở trên. Các cạnh của các tam giác mô tả các hệ hai cấu tử. Đường chấm chấm chia phần sáng trên biểu đồ thành hai tam giác, mỗi tam giác mô tả điều kiện kết tinh của hệ 3 cấu tử tương ứng.

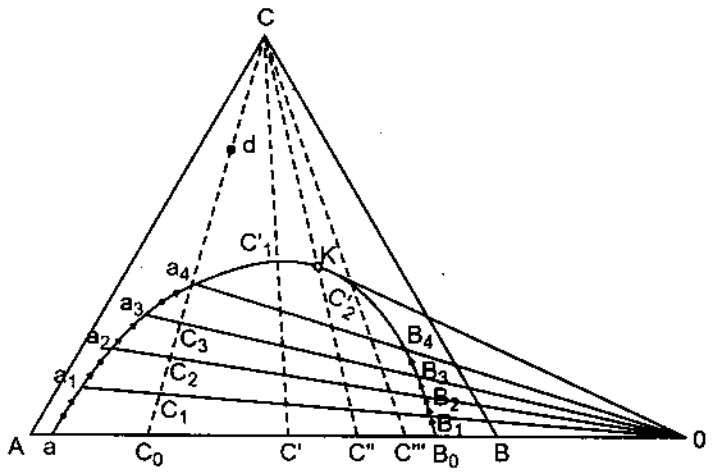
3. Hệ ba chất lỏng hoà tan hạn chế

Biểu đồ hoà tan của hệ 3 chất lỏng *A*, *B* và *C*, trong đó cặp $A + B$ hoà tan hạn chế, còn hai cặp kia hoà tan hoàn toàn được trình bày trên hình 48.7.

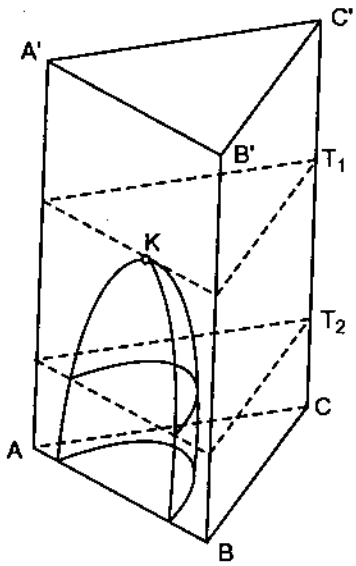
Từ biểu đồ ta thấy việc thêm cấu tử thứ ba *C* làm tính tan tương hỗ của hai cấu tử đầu tăng lên. Khi nồng độ *C* đạt đến một điểm giới hạn nhất định tuỳ thuộc vào tỉ lệ giữa hai cấu tử *A* và *B*, hệ trở thành đồng thể. Các điểm giới hạn đó vẽ thành đường phân lớp akb bao lấy vùng dị thể, còn vùng đồng thể nằm ở phía ngoài. Các điểm a và b biểu diễn các dung dịch bão hoà *B* trong *A* và *A* trong *B*.

Giả thiết ta xuất phát từ hệ hai cấu tử $A + B$ có thành phần C_o và thêm dần vào hệ cấu tử thứ ba *C*, khi đó điểm biểu diễn thành phần chung của hệ ba cấu tử sẽ di chuyển trên đường C_oC. Tại điểm C_1 ta được dung dịch bão hoà *B* trong *A* có điểm biểu diễn a_1 nằm cân bằng với dung dịch bão hoà *A* trong *B* có điểm biểu diễn b_1 ; v.v... Đến a_4 thì kết thúc vùng phân lớp, hệ chuyển thành đồng thể. Các đường mũi tên trên biểu đồ biểu diễn sự thay đổi thành phần của các lớp dung dịch trong hệ dị thể cũng như đồng thể.

Nếu ta xuất phát từ hệ ban đầu $A + B$ với các thành phần khác nhau C', C'', C''' thì vùng dị thể sẽ kết thúc tại các điểm C'_1, K, C''_1 tương ứng. Điểm K được gọi là *điểm hoà tan đẳng nhiệt tới hạn*. Tại điểm này hai lớp dung dịch bão hoà a_i và b_i liên hợp với nhau có cùng một thành phần. Thành phần của hai dung dịch liên hợp a_i và b_i nói chung không thể xác định từ biểu đồ mà phải bằng thực nghiệm. Tuy nhiên Tarasenkov đề ra một quy tắc gần đúng, theo đó thì các đường liên kết a_ib_i khi kéo dài sẽ gặp nhau tại một điểm (điểm 0). Vì ab là một đường liên kết, do đó điểm O nằm trên đường kéo dài của cạnh AB của tam giác. Vì vậy chỉ cần xác định bằng thực nghiệm một cặp điểm a_i và b_i nào đó là đủ để tìm được điểm O. Biết điểm O ta có thể dựa vào biểu đồ để tìm các cặp điểm liên hợp khác. Cần lưu ý rằng trong nhiều trường hợp quy tắc này không được tuân theo.



Hình 48.7. Biểu đồ hoà tan của hệ ba chất lỏng *A*, *B* và *C* (*A* và *B* hoà tan hạn chế)

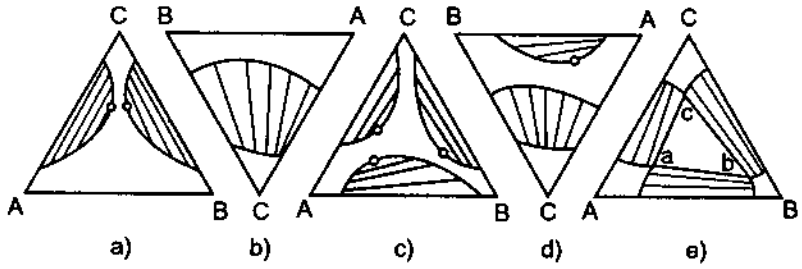


Hình 48.8. Biểu đồ thể tích về tính tan của hệ ba chất lỏng *A*, *B* và *C* (*A* và *B* hoà tan hạn chế)

Nếu muốn biểu diễn sự phụ thuộc tính tan của hệ ba cấu tử vào nhiệt độ ta phải sử dụng biểu đồ thể tích (hình 48.8). Trên biểu đồ này điểm K là điểm (nhiệt độ) hoà tan tới hạn, trên nhiệt độ này dung dịch là đồng thể ở mọi tỉ lệ. ở đây mô tả trường hợp điểm K nằm trên mặt $ABB'A$ của lăng trụ ứng với hệ bậc hai. Trong những trường hợp khác điểm K có thể nằm sâu trong thể tích của lăng trụ.

Ví dụ hệ có biểu đồ hoà tan tương tự hình 48.7 là hệ vinylaxetat (A) – H_2O(B) – CH_3COOH(C).

Trong trường hợp chung có thể gặp các hệ ba cấu tử khi có hai hoặc cả ba cặp cấu tử đều hoà tan hạn chế. Biểu đồ hoà tan trong các trường hợp này được trình bày trên hình 48.9.



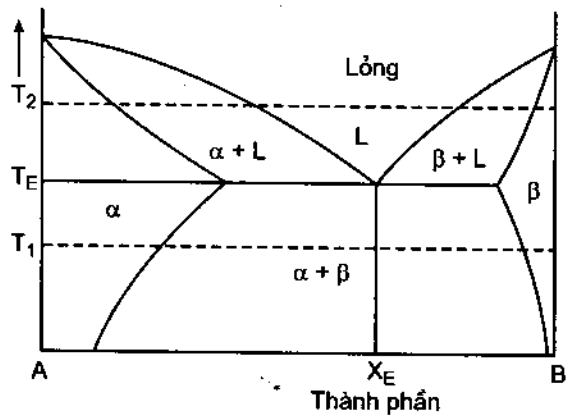
Hình 48.9. Một số trường hợp về tính tan hạn chế của hệ 3 chất lỏng.

Trên hình 48.9*a–e* các vùng trắng (trừ vùng abc hình *e*) trong tam giác là vùng đồng thể, các vùng có kẻ các đường liên kết là vùng dị thể gồm hai lớp dung dịch bão hoà liên hợp với nhau như đã khảo sát, riêng vùng abc trên hình (*e*) là vùng dị thể gồm 3 pha bão hoà *a*, *b* và *c*, hệ có điểm biểu diễn nằm trong vùng này được tách thành 3 dung dịch có thành phần ứng với 3 điểm *a*, *b* và *c*. Trong vùng này hệ có 4 pha nếu kể cả pha hơi chung, vì vậy số bậc tự do $f = n + 2 - k = 3 + 2 - 4 = 1$. Nếu cố định nhiệt độ ta có $f' = 0$, có nghĩa là ở T = const thành phần của các pha cân bằng là hoàn toàn cố định : 3 pha *a*, *b* và *c* và pha hơi chung (pha hơi không được phản ánh trên biểu đồ).

Ví dụ hệ nước – ete – nitril của axit sucxinic. Ở nhiệt độ thường biểu đồ hoà tan của hệ này có dạng tương tự như hình (*c*) ; khi hạ nhiệt độ các vùng dị thể được mở rộng về phía trung tâm và gặp nhau tạo thành vùng *abc* như vẽ trên hình (*e*).

§49. PHÂN TÍCH NHIỆT VÀ PHÂN TÍCH HOÁ LÍ

1. Biểu đồ pha theo quan điểm nhiệt động



Hình 49.1. Biểu đồ pha của hệ hai cấu tử hoà tan hạn chế ở pha rắn.

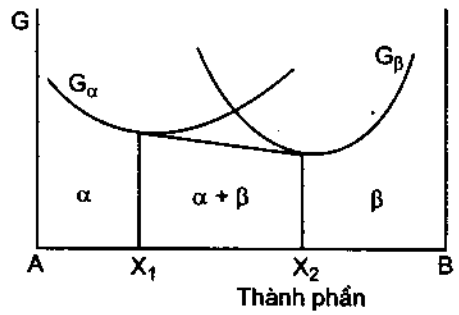
Theo quan điểm nhiệt động, tiêu chuẩn chung của trạng thái cân bằng của một hệ ở T, P = const là giá trị cực tiểu của thế đẳng áp G.

Để làm ví dụ ta hãy khảo sát hệ hai cấu tử hoà tan hạn chế ở pha rắn. Biểu đồ pha kiểu này ta đã khảo sát (hình 47.7) được vẽ trên hình 49.1.

Tại nhiệt độ $T_1 < T_E$ tuỳ thuộc vào thành phần hệ có thể tồn tại ở pha rắn α, pha rắn β, hoặc hỗn hợp hai pha rắn α + β.

Về mặt nhiệt động, điều này có thể giải thích trên cơ sở biểu đồ thế đẳng áp (hình 49.2) như sau :

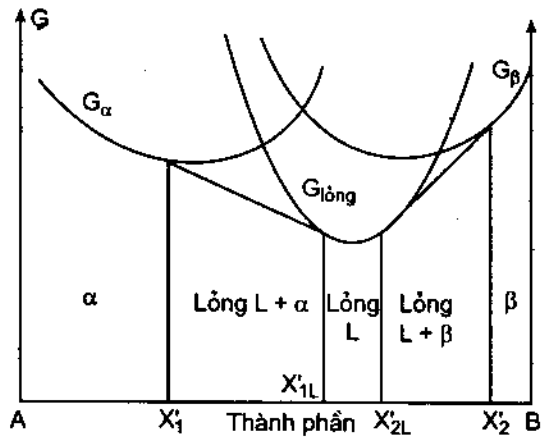
Nếu hệ có thành phần nằm trong các giới hạn từ A đến X_1 hoặc từ X_2 đến B thì nó sẽ tồn tại ở dạng pha rắn α hoặc β riêng biệt tuỳ thuộc vào thành phần, khi G_α hoặc G_β nhận giá trị nhỏ nhất.



Hình 49.2. Biểu đồ thế đẳng áp của hệ hai cấu tử được biểu diễn trên hình 49.1 tại nhiệt độ $T_1 < T_E$.

Khi thành phần của hệ nằm trong giới hạn từ X_1 đến X_2 thế đẳng áp chung của hệ sẽ có giá trị nhỏ nhất được biểu diễn bằng đường tiếp tuyến chung với hai đường cong G_α và G_β, nếu trong vùng nồng độ này hệ tồn tại ở dạng hỗn hợp hai pha rắn α + β (hệ dị thể).

Tại nhiệt độ $T_2 > T_E$ nhưng thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của hai cấu tử A và B, khi thêm dần cấu tử B vào A, trạng thái của hệ sẽ chuyển lần lượt qua các pha : rắn α, rắn α + lỏng L, lỏng L, rắn β + lỏng L, rắn β.



Hình 49.3. Biểu đồ thế đẳng áp của hệ hai cấu tử được biểu diễn trên hình 49.1 tại nhiệt độ $T_2 > T_E$

Về mặt nhiệt động, điều này cũng được giải thích một cách tương tự trên cơ sở biểu đồ thế đẳng áp (hình 49.3).

Trong thực tế việc tính toán thế đẳng áp G phụ thuộc vào thành phần đối với các hệ thực là rất phức tạp. Vì vậy để xây dựng biểu đồ trạng thái người ta sử dụng các phương pháp thực nghiệm. Đó là phương pháp phân tích nhiệt và phân tích hoá lí.

2. Phương pháp phân tích nhiệt và phân tích hoá lí

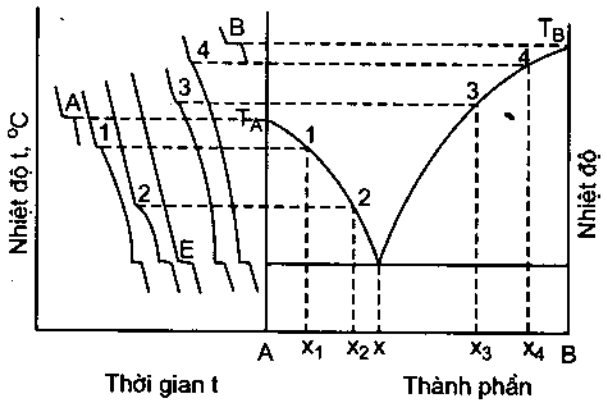
Các biểu đồ trạng thái trình bày trong chương này, đặc biệt của các hệ nhiều cấu tử nói chung đều biểu diễn sự phụ thuộc của nhiệt độ nóng chảy hoặc kết tinh vào thành phần của hệ. Phương pháp hiện đại và phổ biến nhất để xác định nhiệt độ nóng chảy phụ thuộc thành phần của hệ là *phương pháp phân tích nhiệt*. Trong phương pháp này không những thành phần mà cả những hợp chất mới xuất hiện trong hệ cũng có thể xác định được mà không cần phải phá huỷ hệ như trong phương pháp phân tích hoá học thông thường.

Đối với những hệ trong suốt ở vùng nhiệt độ trung bình, phương pháp đơn giản nhất để xác định nhiệt độ xuất hiện pha mới là quan sát bằng mắt thường. Bằng cách thay

đổi chậm từ hai phía nhiệt độ của dung dịch đã biết trước thành phần, ta có thể xác định được nhiệt độ xuất hiện hoặc biến mất tinh thể.

Đối với những hệ đục hoặc nóng chảy ở nhiệt độ cao người ta dùng một phương pháp khác để xác định nhiệt độ nóng chảy hoặc kết tinh, đó là theo dõi sự biến thiên nhiệt độ của hệ khi làm lạnh hoặc đốt nóng hệ với tốc độ đều và chậm, kết quả được ghi thành đường cong nhiệt độ – thời gian. Quá trình thực nghiệm có thể được tự động hoá.

Cơ sở của phương pháp này là trong quá trình làm lạnh nếu trong hệ không xảy ra sự chuyển pha thì nhiệt độ của hệ sẽ giảm với tốc độ không đổi. Sự xuất hiện tinh thể từ pha lỏng hoặc sự chuyển tinh thể sang dạng thù hình khác kèm theo sự phát nhiệt, do đó sự giảm nhiệt độ sẽ chậm lại hoặc tạm thời ngừng hẳn. Dựa vào các đường cong nhiệt độ T – thời gian t của các dung dịch có nồng độ khác nhau, người ta xây dựng biểu đồ nóng chảy của hệ như được minh hoạ trên hình 49.4. Có thể lưu ý rằng đường cong $T - t$ của các cấu tử tinh khiết A và B và của hỗn hợp etecti E khi kết tinh được đặc trưng bằng đoạn nằm ngang (T = const), vì thành phần của pha lỏng không biến đổi. Còn trên các đường cong $T - t$ khác xuất hiện điểm gãy ứng với sự giảm độ dốc (điểm 1–4) khi bắt đầu kết tinh, vì thành phần của pha lỏng thay đổi trong quá trình kết tinh, chỉ khi đạt đến thành phần etecti mới xuất hiện đoạn nằm ngang.



Hình 49.4. Xây dựng biểu đồ nóng chảy bằng phương pháp phân tích nhiệt

Phân tích nhiệt là phương pháp xác định nhiệt độ kết tinh phụ thuộc vào thành phần của hệ. Nhưng nhiệt độ nóng chảy chỉ là một trong nhiều tính chất của hệ phụ thuộc vào thành phần.

Nghiên cứu các biểu đồ mô tả sự phụ thuộc của một tính chất vật lí nào đó vào thành phần của hệ là nội dung của *phân tích hoá lí*.

Trong phân tích hoá lí người ta nghiên cứu các tính chất vật lí khác nhau phụ thuộc vào thành phần như tính chất nhiệt (độ dẫn nhiệt, nhiệt dung), tính chất điện (độ dẫn điện), tính chất quang (hệ số khúc xạ), tính chất cơ (độ cứng, hệ số nén) v.v...

Hiện nay phương pháp phân tích hoá lí được sử dụng để nghiên cứu các dung dịch đồng thể đơn giản cũng như các hệ phức tạp gồm nhiều pha và nhiều cấu tử, nó được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu khoa học và công nghệ.

Chương X

NHIỆT ĐỘNG HỌC THỐNG KÊ

§50. ĐẶT VẤN ĐỀ

Vật lí thống kê có nhiệm vụ nghiên cứu tính chất của các hệ vĩ mô gồm một số lớn hạt (nguyên tử, phân tử v.v...) dựa trên tính chất vi mô của những hạt tạo thành. Vật lí thống kê, còn gọi là cơ học thống kê nghiên cứu các hệ cân bằng cũng như không cân bằng. Ngành vật lí thống kê nghiên cứu các hệ cân bằng được gọi là *nhiệt động học thống kê*.

Khác với nhiệt động học hiện tượng, thiết lập mối quan hệ giữa các đại lượng vĩ mô đặc trưng cho trạng thái của hệ mà không cần biết đến cấu trúc vi mô của các tiểu phân tạo thành hệ, nhiệt động học thống kê chính là cầu nối giữa các tính chất vĩ mô và vi mô đó. Nhiệt động học thống kê không những cho phép tính toán các đại lượng nhiệt động, mà còn đặt cơ sở lí luận cho việc giải thích các nguyên lí của nhiệt động học. Chẳng hạn, nguyên lí tăng entropi đối với hệ cô lập trở nên hiển nhiên theo quan điểm thống kê.

Nét nổi bật của nhiệt động học thống kê là việc kết hợp hai phương pháp khảo sát : cơ học và xác suất.

Về mặt cơ học, nếu giới hạn trong quan niệm cổ điển thì trạng thái của một hệ bao gồm N hạt có thể được xác định bởi $3N$ toạ độ x_i, y_i, z_i (i = 1, ... N) và $3N$ tốc độ v_{xi}, v_{yi}, v_{zi} (hoặc động lượng) của các hạt. Sự thay đổi các biến số này theo thời gian được mô tả bằng các phương trình chuyển động dạng vi phân, và việc lấy tích phân chúng theo những điều kiện ban đầu cho phép xác định toạ độ và động lượng của các hạt ở bất kì thời điểm nào.

Tuy nhiên, việc biết toạ độ và động lượng của các hạt chưa đủ để xác định các đại lượng vĩ mô. Nguyên nhân vì các đại lượng vĩ mô là các đại lượng trung bình, không phụ thuộc thời gian, mặc dầu toạ độ và động lượng của các hạt tạo nên hệ biến đổi theo thời gian.

Hơn nữa, phương pháp cơ học không cho phép tìm ra các đại lượng phi cơ học như nhiệt độ và entropi. Các đại lượng này không xuất hiện khi giải tuần tự bài toán cơ học. Vấn đề chỉ có thể được giải quyết khi sử dụng một phương pháp khảo sát khác là phương pháp xác suất. Sở dĩ như vậy, vì đối tượng của vật lí thống kê là những hệ bao

gồm một số lớn tiểu phân mà đó cũng là đối tượng nghiên cứu của lí thuyết xác suất. Các biến số động lực của hệ được xem như những đại lượng ngẫu nhiên mà sự xuất hiện chúng trong các phép thử tuân theo quy luật xác suất. Đó là điểm mới so với quan niệm thuần tuý cơ học.

Gắn liền với khái niệm xác suất là khái niệm về phân bố và định luật phân bố. Vì vậy chương này sẽ bắt đầu bằng việc khảo sát các định luật phân bố, sau đó sử dụng một khái niệm gọi là tổng trạng thái để tính các đại lượng nhiệt động.

§51. CÁC ĐỊNH LUẬT PHÂN BỐ CỔ ĐIỂN

1. Không gian pha

Giả thiết khảo sát hệ N phân tử, mỗi phân tử có f bậc tự do. Nếu phân tử gồm n nguyên tử thì $f = 3n$. Ta sẽ định nghĩa không gian pha là không gian $2Nf$ chiều, trong đó Nf chiều là các toạ độ khái quát $q_1, q_2 \ldots, q_{Nf}$ và Nf chiều là các xung lượng khái quát $p_1, p_2 \ldots p_{Nf}$. Mỗi điểm trong không gian pha tương ứng với một trạng thái của hệ.

Người ta phân biệt 2 dạng không gian pha : không gian μ là không gian của 1 phân tử và không gian Γ là không gian của hệ N phân tử. Không gian μ có $2f$ chiều. Ví dụ không gian μ của khí đơn nguyên tử có 6 chiều là x, y, z, p_x, p_y, p_z, trong đó có thể phân thành không gian con toạ độ x, y, z và không gian con xung lượng p_x, p_y, p_z. Không gian Γ của hệ N nguyên tử có $6N$ chiều ($3N$ trục q_i và $3N$ trục p_i). Trạng thái cơ học của hệ N nguyên tử có thể biểu diễn bằng 1 điểm trong không gian Γ hoặc bằng tập hợp của N điểm trong không gian μ.

Để có thể hình dung cụ thể hơn về không gian pha, ta hãy khảo sát năng lượng của một khí đơn nguyên tử có khối lượng m. Vì năng lượng toàn phần của một nguyên tử là động năng, nên :

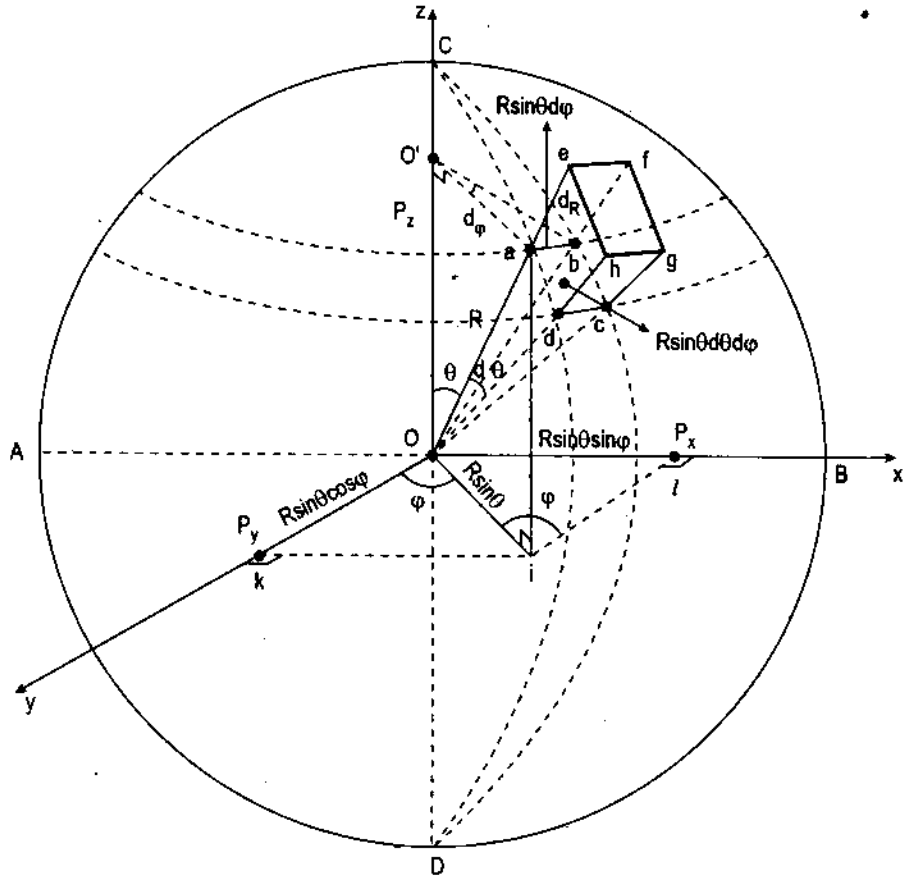
$$E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{R^2}{2m} \tag{51.1}$$

$$R = (2mE)^{1/2} \tag{51.2}$$

Năng lượng của nguyên tử có thể biểu diễn bằng 1 điểm trong không gian xung lượng với 3 trục p_x, p_y, p_z (không gian con μ, xem hình 51.1)

Để tiện lợi, ta chuyển từ toạ độ vuông góc sang toạ độ cầu, theo hình 51.1 ta có các hệ thức sau đây :

$$p_x = R \sin\theta \sin\varphi$$



Hình 51.1. Chuyển toạ độ vuông góc thành toạ độ cầu. R – bán kính hình cầu (vectơ bán kính) ; φ – độ kinh tính từ kinh tuyến đi qua trục y ; θ – độ vĩ tính từ cực C ; dR = ae ; dθ = $\widehat{aOd}$; dφ = $\widehat{aO'b}$; i – hình chiếu của a trên mặt yOx ; Oi = O'a = Rsinθ ; ab = Rsinθdφ ; ad = Rdθ ; p_y = Ok = Rsinθcosφ ; p_x = O*l* = Rsinθsinφ ; p_z = OO' = Rcosθ ; S(abcd) = ab × ad = R^2sinθdθdφ ; thể tích v(abcdefgh) = Sdr = R^2sinθdθdφdR (toạ độ cầu) = $dp_x dp_y dp_z$ (toạ độ vuông góc).

$$p_y = R\sin\theta\cos\varphi$$

$$p_z = R\cos\theta \qquad (51.3)$$

$$R^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$$

$$dp_x dp_y dp_z = R^2 \sin\theta d\varphi dR$$

Ta nói rằng đối với tất cả các phân tử có năng lượng E thì điểm biểu diễn trong không gian pha đều nằm lọt vào trong quả cầu có bán kính *R*. Nếu chỉ khảo sát các phân tử có năng lượng nằm trong khoảng *E*, *E* + d*E*, thì các điểm biểu diễn tương ứng nằm trong lớp vỏ cầu có bán kính *R* và *R* + d*R*, nghĩa là nằm trong nguyên tố thể tích xung lượng :

$$d\gamma = R^2 dR \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi R^2 dR \qquad (51.4)$$

Tích của nguyên tố thể tích xung lượng và nguyên tố thể tích toạ độ bằng nguyên tố thể tích chung của không gian pha (μ) :

$$d\omega = dq_1 ... dq_f dp_1 ... dp_f = dV.d\gamma \qquad (51.5)$$

2. Trạng thái vi mô và vĩ mô

Trạng thái của hệ trong nhiệt động học được xác định bởi các tính chất như thể tích, áp suất, nhiệt độ, gọi là trạng thái vĩ mô. Còn trạng thái vi mô được biểu diễn bằng một điểm trong không gian pha, nên nó được đặc trưng bởi toạ độ và xung lượng của tất cả các phân tử trong hệ.

Như vậy trạng thái vi mô là trạng thái tức thời, ở mỗi thời điểm nhất định trạng thái của một phân tử được biểu diễn bằng 1 điểm trong không gian μ, còn trạng thái vi mô của toàn hệ được biểu diễn bằng tập hợp hay sự phân bố của N điểm biểu diễn trong các không gian μ.

Vì các biến số vi mô (toạ độ và xung lượng) biến thiên liên tục, cho nên một trạng thái vĩ mô có thể ứng với vô số trạng thái vi mô.

Để cho số trạng thái vi mô không trở thành vô tận, nghĩa là có thể đếm được, Boltzmann đã đưa ra cách tính như sau : toạ độ và xung lượng của phân tử không cần phải xác định chính xác tuyệt đối, mà cho phép nằm trong giới hạn từ q_i đến $q_i + dq_i$ và từ p_i đến $p_i + dp_i$. Nói cách khác, có thể chia không gian μ thành các ô ứng với nguyên tố thể tích :

$$\Delta\omega = dq_1 ... dq_f dp_1 ... dp_f ,$$

và xem trạng thái của phân tử là hoàn toàn xác định nếu điểm biểu diễn nằm trong nguyên tố thể tích đó. Như vậy số trạng thái vi mô ứng với một trạng thái vĩ mô cho sẵn là số cách sắp xếp các điểm biểu diễn theo tất cả các ô của không gian μ.

Giả thiết hệ có N phân tử và có năng lượng chung E, trong đó N_1 phân tử nằm ở ô thứ nhất có năng lượng E_1, N_2 phân tử nằm ở ô thứ hai có năng lượng E_2 v.v... và nếu giả thiết hệ được bảo toàn về khối lượng và năng lượng ta có thêm 2 điều kiện :

$$\sum_i N_i = N = const \qquad (51.6)$$

và

$$\sum_i N_i E_i = E = const \qquad (51.7)$$

Số trạng thái vi mô được tính như sau. Giả thiết có 2 phân tử được xếp ở 2 ô khác nhau, ta thu được 2! = 2 kiểu sắp xếp khác nhau. Sở dĩ như vậy, vì theo quan điểm cổ điển, các tiểu phân cùng loại được xem là phân biệt được, nếu khi hoán vị 2 phân tử trong 2 ô khác nhau ta thu được 2 trạng thái vi mô khác nhau. Suy rộng ra, nếu có N phân tử ta thu được N ! trạng thái vi mô khác nhau. Tuy nhiên, vì có N_1 phân tử trong ô thứ nhất, N_2 phân tử trong ô thứ hai, mà sự hoán vị các phân tử trong phạm vi một ô

không cho trạng thái vi mô mới, do đó số trạng thái vi mô sẽ giảm $N_1!N_2!...N_i!$ lần, nghĩa là :

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!...N_i!} = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \tag{51.8}$$

W được gọi là xác suất nhiệt động, đó là số trạng thái vi mô ứng với một trạng thái vĩ mô. Khác với xác suất toán học ≤ 1, xác suất nhiệt động ≥ 1.

3. Định luật phân bố Boltzmann về năng lượng

Vấn đề đặt ra là tìm xem ở trạng thái cân bằng có bao nhiêu phân tử N_i có năng lượng E_i, nói cách khác tìm quy luật phân bố năng lượng giữa các phân tử.

Ta biết rằng giữa xác suất nhiệt động W và entropi S của hệ có hệ thức :

$$S = k \ln W \tag{51.9}$$

Ý nghĩa của hệ thức này là đối với hệ cô lập ở trạng thái cân bằng thì entropi và số trạng thái vi mô đều đạt đến giá trị cực đại. Hệ số tỉ lệ k nhận giá trị :

$$k = \frac{R}{N_o} = 1,3804.10^{-23} J.K^{-1}$$

gọi là hằng số Boltzmann, là một hằng số vật lí cơ bản (R là hằng số khí, N_o – số Avogadro).

Định luật phân bố có thể tìm ra từ điều kiện cực trị của W, hay tiện hơn của lnW, khi xem N_i là biến số, nghĩa là từ điều kiện :

$$\frac{\delta \ln W}{\delta N_i} = 0 \tag{51.10}$$

Tuy nhiên N_i biến thiên không phải độc lập hoàn toàn, mà bị ràng buộc bởi 2 điều kiện (51.6) và (51.7). Để tìm cực trị có điều kiện phải dùng phương pháp hệ số chưa xác định Lagrange. Theo phương pháp này, để tìm cực trị có điều kiện của hàm ln$W$ ta phải lập phương trình :

$$f(N_i) = \ln W - \alpha \Sigma N_i - \beta \Sigma N_i E_i \tag{51.11}$$

Với α và β là các hệ số chưa xác định. Điều kiện cực trị của hàm $f(N_i)$ đồng thời là điều kiện cực trị có điều kiện của hàm ln$W$:

Ta có :

$$\ln W = \ln N! - \sum \ln N_i! \tag{51.12}$$

Theo công thức Stirling :

$$N! = (2\pi N)^{1/2}(N/e)^N$$

$$\ln N! = \frac{1}{2}\ln(2\pi N) + N \ln N - N$$

Nếu N lớn, có thể bỏ qua số hạng đầu ở vế phải, nghĩa là :

$$\ln N! = N \ln N - N \tag{51.13}$$

Ta có :

$$\ln W = N \ln N - N - \sum (N_i \ln N_i - N_i) = N \ln N - \sum N_i \ln N_i$$

$$\frac{\delta \ln W}{\delta N_i} = -\sum \frac{\delta (N_i \ln N_i)}{\delta N_i} = -\sum (\ln N_i + 1)$$

Điều kiện cực trị của hàm $f(N_i)$ theo hệ thức (51.11) sẽ là :

$$\frac{\delta f(N_i)}{\delta N_i} = -\sum [(\ln N_i + 1) + \alpha + \beta E_i] = 0$$

$$\ln N_i + 1 + \alpha + \beta E_i = 0$$

Vì α là hệ số chưa xác định, nên $1 + \alpha$ cũng có thể kí hiệu bằng α, ta có :

$$\ln N_i + \alpha + \beta E_i = 0$$

$$N_i = e^{-(\alpha + \beta E_i)} \tag{51.14}$$

là dạng tổng quát của định luật phân bố. Bây giờ tìm các hệ số α và β.

Ta có :

$$N_i = e^{-\alpha} . e^{-\beta E_i}$$

Lấy tổng cả 2 vế ta có :

$$\sum N_i = N = e^{-\alpha} \sum e^{-\beta E_i}$$

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum e^{-\beta E_i}}$$

$$N_i = \frac{N}{\sum e^{-\beta E_i}} e^{-\beta E_i} \tag{51.15}$$

Lấy loga cả 2 vế ta có :

$$\ln N_i = \ln N - \beta E_i - \ln \left(\sum e^{-\beta E_i} \right)$$

Nhân cả 2 vế với N_i, sau đó lấy tổng được :

$$\sum N_i \ln N_i = N \ln N - \beta E - N \ln \left(\sum e^{-\beta E_i} \right) \tag{51.16}$$

Từ các hệ thức (9), (12) và (16) ta rút ra :

$$\frac{S}{k} = \ln W = N \ln N - \Sigma N_i \ln N_i = \beta E + N \ln \left(\Sigma e^{-\beta E_i} \right)$$

$$E = \frac{S}{\beta k} - \frac{N \ln (\Sigma e^{-\beta E_i})}{\beta} \tag{51.17}$$

Lấy đạo hàm của E theo S ta có :

$$\frac{\partial E}{\partial S} = \frac{1}{k\beta}$$

Mặt khác vì E là năng lượng chung (nội năng) và S là entropi nên theo nhiệt động học ta có :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v = T$$

So sánh 2 biểu thức cuối cùng ta suy ra :

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

Thay giá trị của β vào biểu thức (51.15) ta có :

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-E_i/kT}}{\Sigma e^{-E_i/kT}} \qquad (51.18)$$

đó là định luật phân bố Boltzmann về năng lượng, viết ở dạng tích phân.

4. Các định luật phân bố ở dạng vi phân

a) Phân bố theo năng lượng. Biểu thức (51.18) có thể chuyển sang dạng vi phân bằng cách nhân tử và mẫu số ở vế phải với nguyên tố thể tích $dp_x dp_y dp_z$ đồng thời chuyển N_i thành vi phân dN và thay dấu tổng bằng dấu tích phân, ta có :

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-E/kT}.dp_x dp_y dp_z}{\int e^{-E/kT}.dp_x dp_y dp_z} \qquad (51.19)$$

Về ý nghĩa, ta có thể nói dN – số phân tử có năng lượng nằm trong khoảng E ÷ E + dE, (có điểm biểu diễn nằm trong nguyên tố thể tích dγ của không gian pha) tỉ lệ với thừa số Boltzmann $e^{-E/kT}$ và với nguyên tố thể tích đó.

Biểu thức (51.19) chỉ viết cho động năng và áp dụng cho khí lí tưởng đơn nguyên tử...

Trong hệ toạ độ cầu, nếu viết dγ theo biểu thức (51.4) ta có :

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-E/kT}.4\pi R^2 dR}{e^{-E/kT}.4\pi R^2 dR} \qquad (51.20)$$

Vì $R = (2mE)^{1/2}$ (biểu thức (51.2))

và

$$dR = \frac{\sqrt{2m}}{2} E^{-1/2} dE \qquad (51.21)$$

nên sau khi thay vào ta có :

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-E/kT}.E^{1/2} dE}{\int_0^\infty e^{-E/kT}.E^{1/2} dE} \qquad (51.22)$$

Tích phân ở mẫu số có thể tra ở bảng tích phân cho sẵn, ta có :

$$\int_0^\infty e^{-\alpha x} x^n dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}} = \frac{(1/2)!}{(1/kT)^{3/2}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}(kT)^{3/2} \qquad (51.23)$$

(vì $\alpha = \frac{1}{kT}$ và $\frac{1}{2}! = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$),

Vì vậy sau vài tính toán không phức tạp ta được :

$$\frac{dN}{N} = \frac{2E^{1/2}.e^{-E/kT}dE}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \qquad (51.24)$$

đó là định luật Boltzmann phân bố theo năng lượng, viết ở dạng vi phân.

b) Phân bố theo tốc độ. Giữa động năng và tốc độ của phân tử khí có hệ thức :

$$E = \frac{mv^2}{2}, dE = mvdv$$

Thay các giá trị này vào biểu thức (51.24) sau vài tính toán không phức tạp ta rút ra :

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}.v^2 dv \qquad (51.25)$$

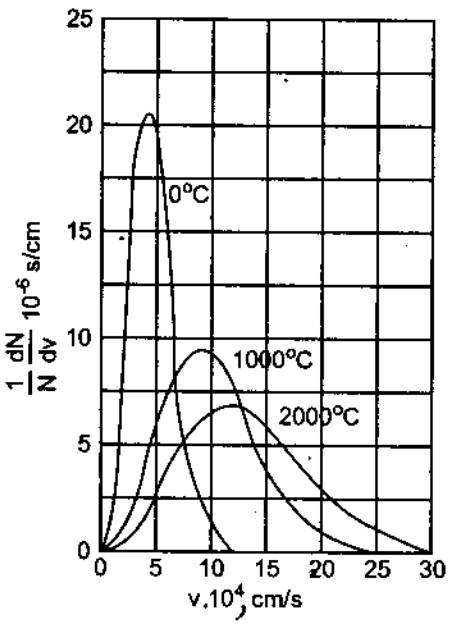
đó là định luật phân bố theo tốc độ thường được gọi là *định luật Maxwell.*

Nếu viết biểu thức (51.25) dưới dạng :

$$\frac{dN}{N} = f(v)dv \text{ với}$$

$$f(v) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}.v^2$$

(ta sẽ gọi $f(v)$ là hàm phân bố) thì đồ thị $f(v)$ phụ thuộc v có dạng như vẽ trên hình 51.2. Các đường phân bố đi qua cực đại, nhiệt độ càng cao điểm cực đại càng dịch về phía tốc độ lớn, đường phân bố càng trở nên rộng và thấp hơn, có nghĩa là càng nhiều phân tử có tốc độ lớn và sự phân bố càng đều.



Hình 51.2. Sự phân bố các phân tử nitơ theo tốc độ v ở các nhiệt độ khác nhau

Muốn tìm tốc độ v_p tại điểm cực đại của đường phân bố (tốc độ có xác suất lớn nhất) ta phải lấy đạo hàm của f(v) và cho triệt tiêu, ta có :

$$\left.\frac{df(v)}{dv}\right|_{v=v_p} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}\left(2v - \frac{mv}{kT}v^2\right) = 0$$

Suy ra $$v_p = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2} \quad (51.26)$$

c) Phân bố theo một thành phần của tốc độ (v_x, v_y, v_z). Xuất phát từ biểu thức (51.19) trước hết ta lấy tích phân ở mẫu số. Vì lấy tích phân trong toàn không gian không phụ thuộc vào hệ toạ độ được chọn, do đó.

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int\int e^{-E/kT} dp_x dp_y dp_z = \int_0^{\infty} e^{-E/kT} 4\pi R^2 dR \quad (51.27)$$

Thay R và dR từ các biểu thức (2) và (21) vào tích phân vế phải và lưu ý đến biểu thức (51.23) ta dễ dàng rút ra :

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int\int e^{-E/kT} dp_x dp_y dp_z = (2\pi mkT)^{3/2} \quad (51.28)$$

Khi đó biểu thức (51.19) trở thành :

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-E/kT} . dp_x dp_y dp_z \quad (51.29)$$

Thay $p_x = mv_x$, $p_y = mv_y$, $p_z = mv_z$ và E = (m/2) $\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)$ vào biểu thức này, ta có :

$$\frac{dN}{N} = \frac{m^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT} . dv_x dv_y dv_z \quad (51.30)$$

Biểu thức (51.30) mô tả tỉ số dN/N của các phân tử có các thành phần của tốc độ nằm trong các giới hạn v_x và $v_x + dv_x$, v_y và $v_y + dv_y$, d_v và $v_z + dv_z$. Nếu ta chỉ quan tâm đến tỉ lệ dN_{v_x} / N của các phân tử có tốc độ theo hướng x nằm trong giới hạn từ v_x đến $v_x + dv_z$, nghĩa là v_y và v_z có thể nhận bất kì giá trị nào, thì quy luật phân bố theo v_x có thể nhận được từ (51.30) sau khi lấy tích phân theo v_y và v_z, ta có :

$$\frac{dN_{v_x}}{N} = \frac{m^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_y^2/2kT} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv_z^2/2kT} dv_z$$

Các tích phân ở đây có thể tra ở các bảng tích phân cho sẵn, ta có :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2} \quad (51.31)$$

Thay $\alpha = m/2kT$ vào biểu thức trên ta nhận được :

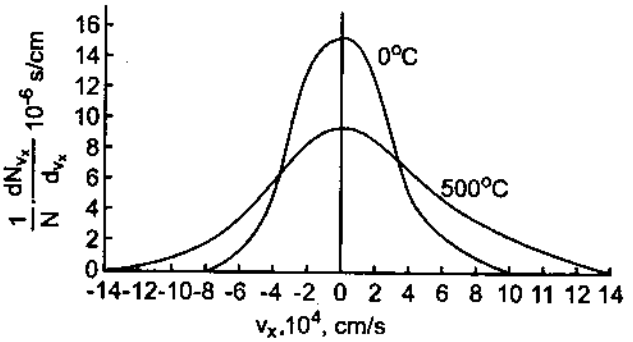
$$\frac{dN_{v_x}}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \quad (51.32)$$

đó là định luật phân bố theo một thành phần của tốc độ (v_x). Đối với v_y và v_z ta cũng nhận được biểu thức có dạng tương tự. Nếu viết biểu thức (51.32) dưới dạng :

$$\frac{dN_{v_x}}{N} = f(v_x)dv_x,$$

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT}$$

thì hàm phân bố $f(v_x)$ phụ thuộc v_x có dạng như hình vẽ trên hình 51.3. Ta nhận thấy hàm $f(v_x)$ là hàm chẵn : $f(v_x) = f(-v_x)$ và nhận giá trị cực đại khi $v_x = 0$.



Hình 51.3. Sự phân bố các phân tử nitơ theo một thành phần tốc độ (v_x) ở các nhiệt độ khác nhau.

$$f(0) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}$$

Nhiệt độ càng cao thì điểm cực đại càng thấp và đường phân bố càng rộng, có nghĩa là tỉ lệ các phân tử có $|v_x|$ lớn tăng lên.

5. Giá trị trung bình

Dựa vào các định luật phân bố ta có thể tính được các đại lượng trung bình.

Giá trị trung bình của đại lượng vật lí P phụ thuộc vào toạ độ và xung lượng của các phân tử trong hệ có thể tính theo biểu thức :

$$\overline{P} = \int P\frac{dN}{N} \tag{51.33}$$

Biểu thức này có thể hiểu như sau. Giả thiết đại lượng vật lí P được xác định N lần, trong đó N_1 lần tìm được giá trị P_1, N_2 lần tìm được giá trị p_2, v.v... Như vậy giá trị trung bình của P sẽ là :

$$\overline{P} = \frac{P_1N_1 + P_2N_2 + ... + P_iN_i}{N_1 + N_2 + ... + N_i} = \sum P_i\frac{N_i}{N}$$

Nếu thay P_i bằng P, N_i bằng dN và dấu tổng bằng dấu tích phân, ta sẽ nhận được biểu thức (51.33). Dưới đây nêu một số ví dụ.

a) Năng lượng trung bình của một phân tử khí lí tưởng đơn nguyên tử. Kết hợp 2 biểu thức (51.24) và (51.33) ta có :

$$\overline{E} = \int_0^\infty E\frac{dN}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}}\int_0^\infty E^{3/2}e^{-E/kT}dE$$

Theo bảng tích phân cho sẵn ta có :

$$\int_0^\infty e^{-\alpha x}x^n dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}} \tag{51.34}$$

Nếu thay $x = E$, $\alpha = 1/kT$, $n = 3/2$ vào các biểu thức trên và lưu ý rằng $3/2! = 3\sqrt{\pi}/4$ ta dễ dàng tính được :

$$E = \frac{3}{2}kT \tag{51.35}$$

Vì phân tử đơn nguyên tử có 3 bậc tự do tịnh tiến, nên mỗi bậc tự do có năng lượng trung bình bằng $1/2kT$ (đối với $1mol$ bằng 1/2RT)

Biết năng lượng trung bình của $1mol$ khí lí tưởng, ta dễ dàng tính được nhiệt dung phân tử.

$$\overline{C}_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v = \frac{3}{2}R \tag{51.36}$$

$$\overline{C}_p = C_v + R = \frac{5}{2}R \tag{51.37}$$

b) Tốc độ trung bình

Kết hợp 2 biểu thức (51.25) và (51.33) ta có :

$$\overline{v} = \int_0^\infty v\frac{dN}{N} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty e^{-mv^2/2kT}v^3dv$$

Theo các bảng tích phân cho sẵn ta có :

$$\int_0^\infty e^{-\alpha x^2}x^3dx = \frac{1}{2\alpha^2} \tag{51.38}$$

Nếu thay $\alpha = m/2kT$, $x = v$ ta tính ra :

$$\overline{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} \tag{51.39}$$

So sánh 2 biểu thức (51.26) và (51.39) ta thấy :

$$\frac{\overline{v}}{v_p} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \simeq 1{,}13 \tag{51.40}$$

nghĩa là tốc độ trung bình $\overline{v}$ hơi lớn hơn tốc độ có xác suất lớn nhất v_p :

c) Tốc độ căn bình phương trung bình. Giá trị trung bình của bình phương tốc độ $\overline{v^2}$ được tính theo biểu thức :

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty f(v)v^2dv$$

Căn bậc hai của đại lượng thu được gọi là tốc độ căn bình phương trung bình :

$$(\overline{v^2})^{1/2} = \left[\int_0^\infty f(v)v^2dv\right]^{1/2}$$

Thay f(v) từ biểu thức (51.25) vào đây ta có :

$$(\overline{v^2})^{1/2} = \left[\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty e^{-mv^2/2kT} v^4 dv\right]^{1/2}$$

Theo các bảng tích phân cho sẵn ta có :

$$\int_0^\infty e^{\alpha} x^4 dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{8\alpha^{5/2}} \qquad (51.41)$$

Nếu thay $\alpha = m/2kT$, $x = v$ ta nhận được :

$$(\overline{v^2})^{1/2} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{1/2} \qquad (51.42)$$

So sánh hai biểu thức (51.26) và (51.42) ta thấy :

$$\frac{(\overline{v^2})^{1/2}}{v_p} = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} = 1,224$$

Ví dụ 1. Tính tốc độ có xác suất lớn nhất, tốc độ trung bình và tốc độ căn bình phương trung bình của phân tử hiđro ở 0°C.

$$v_p = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2} = \left[\frac{2.8,314.10^7.273}{2,016}\right]^{1/2} = 1,50.10^5 cm.s^{-1}$$

$$\bar{v} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} = \left[\frac{8.8,314.10^7.273}{3,14.2,016}\right]^{1/2} = 1,69.10^5 cm.s^{-1}$$

$$\left(\overline{v^2}\right)^{1/2} = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{1/2} = \left[\frac{3.8,314.10^7.273}{2,016}\right]^{1/2} = 1,84.10^5 cm.s^{-1}$$

So sánh các kết quả, ta thấy $(\overline{v^2})^{1/2} > \bar{v} > v_p$.

Từ ví dụ ta có thể tính được tốc độ căn bình phương trung bình của phân tử hiđro ở 0°C là 6630 km/giờ. Nhưng ở áp suất thường hiđro dịch chuyển tương đối chậm, đó là do sự va chạm nên phân tử luôn luôn thay đổi hướng đi.

d) Tốc độ trung bình theo một thành phần ($v_x > 0$). Kết hợp 2 biểu thức (51.32) và (51.33) ta có :

$$\bar{v}_x = \int_0^\infty v_x \frac{dN_{v_x}}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int_0^\infty e^{-mv_x^2/2kT} v_x dv_x$$

Vì

$$\int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x dx = \frac{1}{2\alpha} \qquad (51.43)$$

do đó nếu thay $\alpha = m/2kT$ và $x = v_x$ ta sẽ nhận được :

$$\bar{v}_x = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} = \left(\frac{RT}{2\pi M}\right)^{1/2} \tag{51.44}$$

So sánh 2 biểu thức (51.39) và (51.44) ta rút ra :

$$\bar{v} = 4\bar{v}_x \tag{51.45}$$

e) Tần số va chạm trung bình lên bề mặt. Gọi Z là số va chạm của các phân tử khí lên $1cm^2$ bề mặt (ví dụ thành bình) trong 1 giây. Gọi x là phương thẳng góc với bề mặt. Nếu tưởng tượng có một hình trụ tiết diện $1cm^2$ và có chiều cao $\bar{v}_x$ thẳng góc với bề mặt thì số phân tử khí trong thể tích hình trụ sẽ là $n\bar{v}_x$ (n là số phân tử khí trong $1cm^3$). Vì tất cả các phân tử này sau 1 giây đều phải va chạm với bề mặt do đó $Z = n\bar{v}_x$. Nếu thay $\bar{v}_x$ từ hệ thức (51.44) và $p = nkT$ ta sẽ được :

$$Z = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} \tag{51.46}$$

6. Phân bố năng lượng giữa các phân tử đa nguyên tử, khi năng lượng một phân tử được biểu diễn dưới dạng tổng của 2s số hạng bình phương

Các định luật phân bố xét ở trên được áp dụng đối với khí lí tưởng, khi năng lượng của phân tử chỉ bao gồm năng lượng của chuyển động tịnh tiến.

Đối với phân tử đa nguyên tử, nếu ta quan tâm đến sự phân bố của năng lượng dao động thì một cách gần đúng có thể xem phân tử là tập hợp của s dao động tử điều hoà và mỗi dao động tử đều có thế năng và động năng.

Trong trường hợp này, thế năng của phân tử có thể biểu thị dưới dạng s số hạng bình phương kiểu $\frac{1}{2}fq^2$ (f – hệ số đàn hồi, q – toạ độ), còn động năng – dưới dạng s số hạng bình phương kiểu $\left(\frac{1}{2m}\right)p^2$ (p – xung lượng). Như vậy năng lượng chung của phân tử có thể viết dưới dạng :

$$E = \frac{1}{2}\sum^{s} f_i q_i^2 + \frac{1}{2}\sum^{s}\left(p_i^2 / m_i\right)$$

Có thể biểu diễn các hệ số f_i qua tần số dao động ν_i, ta có :

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{f_i}{m_i}\right)^{1/2} \tag{54.47}$$

$$E = \frac{1}{2}\sum^{s}(2\pi\nu_i)^2 m_i q_i^2 + \frac{1}{2}\sum^{s}\left(p_i^2 / m_i\right) \tag{51.48}$$

Nếu đặt $\omega_i = (2m_i)^{1/2}\pi\nu_i q_i$

và $$z_i = (2m_i)^{-1/2} p_i \tag{51.49}$$

ta sẽ có : $$E = \sum^{s} \omega_i^2 + \sum^{s} z_i^2 = R^2 \tag{51.50}$$

và $$dq_i dp_i = (1/\pi\nu_i) d\omega_i dz_i \tag{51.51}$$

Định luật phân bố (51.19) có thể viết dưới dạng :

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-E/kT} dq_1 ... dp_s}{\int_{-\infty}^{+\infty} ... \int e^{-E/kT} dq_1 ... dp_s} \tag{51.52}$$

trong đó nguyên tố thể tích của không gian pha 2s chiều bằng :

$$dq_1 ... dp_s = \prod^{s} (1/\pi\nu_i)\, d\omega_1 \ ... \ d\omega_s dz_1 \ ... \ dz_s \tag{51.53}$$

R trong biểu thức (51.50) là bán kính của khối cầu 2s chiều có thể tích :

$$V = \frac{\pi^s R^{2s}}{s!} \tag{51.54}$$

(Thể tích này có thể xem như suy từ thể tích của hình cầu 2 chiều tức hình tròn, $s = 1$, $V = \pi R^2$).

Kết hợp 2 biểu thức (51.50) và (51.54) ta có :

$$V = \frac{\pi^S E^S}{s!} \tag{51.55}$$

$$dV = \frac{\pi^s}{(s-1)!} E^{s-1} dE \tag{51.56}$$

Mặt khác, vì dV là vi phân thể tích của hình cầu trong hệ toạ độ ω_i, z_i (biểu thức (51.50)) nên ta có :

$$dV = d\omega_1 ... \ d\omega_s \ dz_1 \ ... \ dz_s \tag{51.57}$$

Kết hợp 3 biểu thức (51.53) (51.56) và (51.57) ta có :

$$dq_1 ... dp_s = \frac{\prod^{s} (1/\nu_i)}{(s-1)!} E^{s-1} dE \tag{51.58}$$

Như vậy, tử số của (51.52) là :

$$\frac{\prod^{s} (1/\nu_i)}{(s-1)!} e^{-E/kT} \ E^{s-1} \ dE$$

còn mẫu số cũng chính là biểu thức này được lấy tích phân từ 0 đến ∞. Mẫu số đó chứa tích phân dạng (51.23) nên dễ dàng tính được và bằng $\prod^{s} (kT/\nu_i)$.

Thay tử số và mẫu số vừa tính được vào biểu thức (51.52) cuối cùng ta được :

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-E/kT} E^{s-1} dE}{(kT)^s (s-1)!} \tag{51.59}$$

đó là định luật phân bố cần tìm, nó biểu thị tỉ lệ các phân tử có năng lượng dao động nằm trong giới hạn từ E đến $E + dE$.

Năng lượng trung bình của phân tử gồm s dao động tử có thể tính theo biểu thức :

$$\overline{E} = \int_0^\infty E \frac{dN}{N} = \frac{\int_0^\infty e^{-E/kT} E^s dE}{(kT)^s (s-1)!} = skT \tag{51.60}$$

biểu thị quy luật phân bố đều năng lượng theo các bậc tự do.

Như vậy ta thấy rằng theo quan niệm cổ điển, phần đóng góp vào năng lượng của 1 bậc tự do dao động bằng kT (hoặc bằng RT đối với $1mol$) là gấp đôi so với phần đóng góp của 1 bậc tự do tịnh tiến ($kT/2$).

§52. THỐNG KÊ LƯỢNG TỬ

Trong phương pháp ô năng lượng của Boltzmann trình bày ở trên ta đã mặc nhiên chấp nhận các giả thiết sau đây : năng lượng của phân tử được xem như có thể nhận mọi giá trị liên tục ; không gian pha được chia thành các ô có thể tích $\Delta\omega$, nhưng độ lớn của $\Delta\omega$ là hoàn toàn tuỳ ý ; khi tính số trạng thái vi mô ta chấp nhận nếu hai phân tử xếp ở 2 ô khác nhau (năng lượng khác nhau) khi hoán vị cho nhau thì được hai trạng thái vi mô khác nhau, nghĩa là xem các phân tử cùng loại là có thể phân biệt được, còn nếu hai phân tử nằm trong cùng 1 ô thì sự hoán vị chúng không đưa đến trạng thái mới, nghĩa là xem các mức năng lượng không suy biến ; cuối cùng ta đã chấp nhận số phân tử nằm trong một ô là tuỳ ý.

Các tính chất của phân tử và tiểu phân vi mô nói chung không phù hợp với các giả thiết trên đây. Vì vậy cần phải thiết lập các định luật phân bố dựa trên các quan niệm của cơ học lượng tử về tiểu phân vi mô, đó là nội dung của thống kê lượng tử.

Theo quan niệm cơ học lượng tử, các phân tử hoặc hạt vi mô có những tính chất sau đây :

1. Năng lượng không liên tục, mà chỉ nhận những giá trị gián đoạn cho phép.

2. Không thể phân biệt các tiểu phân cùng loại, đó là một nguyên lí cơ bản của cơ học lượng tử.

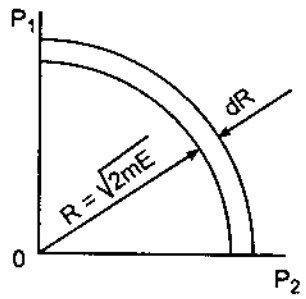
3. Các tiểu phân tuân theo nguyên lí bất định : tích của độ bất định về toạ độ và xung lượng là một hằng số (hằng số Planck), nghĩa là có thể viết $\Delta q_i \Delta p_i = h$.

Trong trường hợp đó, ta có thể chia không gian pha Γ thành các ô có thể tích :

$$\Delta\Gamma = dq_1...dq_{N_f}dp_1...dp_{N_f} = h^{N_f} \tag{52.1}$$

Mỗi nguyên tố thể tích h^{N_f} tương ứng với một trạng thái vi mô.

Đối với phân tử đơn nguyên tử. Thể tích tương ứng với một trạng thái vi mô là $\Delta\omega = h^f = h^3$. Trong trường hợp này, ta thử tìm số trạng thái vi mô g_i có cùng mức năng lượng E_i (hay theo quan niệm cổ điển, có năng lượng trong giới hạn E, $E + dE$). Như đã biết, tất cả các phân tử có năng lượng trong giới hạn $E, E+dE$ đều nằm trong lớp vỏ cầu bán kính $R = \sqrt{2mE}$ và có bề dày dR (xem hình 52.1). Thể tích lớp vỏ cầu đó bằng $4\pi R^2 dR$. Nếu chia thể tích này cho h^3 là thể tích của 1 ô ta sẽ được g_i ô (ở đây chưa quan tâm đến thể tích dV trong không gian toạ độ). Vì



Hình 52.1

$$4\pi R^2 dR = 2\pi(2m)^{3/2}E^{1/2}dE, \text{do đó}$$

$$g_1 = g(E) = \frac{2\pi(2m)^{3/2}E^{1/2}dE}{h^3} \tag{52.2}$$

g_i được gọi là *"trọng lượng thống kê"* hay độ suy biến, là số trạng thái vi mô có cùng một giá trị năng lượng. Trong cơ học lượng tử, độ suy biến g_i được định nghĩa là số hàm sóng hoặc số nghiệm khác nhau của phương trình Schrödinger có cùng giá trị năng lượng.

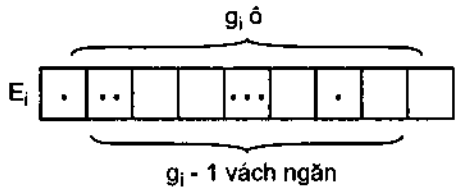
4. Các tiểu phân có mômen động lượng riêng gọi là spin. Tuỳ thuộc vào việc spin có giá trị nguyên hay bán nguyên mà các hạt được phân thành hai loại : bozon và fecmion. Bozon là những hạt có spin là số nguyên hoặc bằng không, ví dụ foton có $s = 1$, K mezon có $s = 0$. Fecmion là những hạt có spin là bán nguyên, ví dụ electron, proton, nơtron có $s = 1/2$. Tập hợp các hạt bozon có hàm sóng đối xứng và không bị ràng buộc bởi nguyên lí Paoli, do đó số hạt nằm trong 1 ô (một trạng thái lượng tử) là tuỳ ý. Ngược lại, tập hợp các hạt fecmion có hàm sóng phản đối xứng và bị ràng buộc bởi nguyên lí Paoli, do đó số hạt nằm trong 1 ô không thể quá 1. Tuỳ thuộc vào tính hạn chế về số hạt nằm trong một ô mà cách sắp xếp các hạt theo các ô sẽ khác nhau, dẫn đến những quy luật phân bố khác nhau. Các hạt bozon (ví dụ foton, $s = 1$) tuân theo quy luật phân bố Bose – Einstein, còn các hạt fecmion (ví dụ electron, $s = 1/2$) tuân theo quy luật phân bố Fermi – Dirak.

1. Phân bố Bose – Einstein

Giả thiết hệ gồm N hạt bozon có năng lượng chung E, trong đó N_1 hạt có năng lượng E_i (i = 1, 2, ...) và giả thiết hệ tuân theo 2 điều kiện (51.6) và (51.7).

Để tìm quy luật phân bố của N hạt, trước hết ta hãy tìm số cách sắp xếp của N_i hạt tại mức E_i. Vì g_i là độ suy biến của mức năng lượng E_i, cho nên ta có thể xem như mức E_i được chia thành g_i ô lượng tử, các ô này được ngăn cách với nhau bằng $(g_i - 1)$ vách ngăn, sau đó ta xếp vào trong mỗi ô một số lượng hạt tuỳ ý như được vẽ trên hình (52.2).

Số cách sắp xếp tối đa chính là số cách hoán vị N_i hạt và $(g_i - 1)$ vách ngăn, nghĩa là bằng $(N_i + g_i - 1)!$ tuy nhiên con số này phải chia cho số hoán vị những vật giống nhau, tức $N_i!$ và $(g_i - 1)!$ nghĩa là số cách sắp xếp khác nhau bằng :



Hình 52.2. Quy luật phân bố Bose – Einstein.

$$W_i = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!}$$

Mỗi trạng thái vi mô của hệ N hạt có thể thu được bằng cách ghép một trong W_i kiểu sắp xếp có năng lượng E_i với bất kỳ kiểu sắp xếp nào ứng với các trạng thái năng lượng khác, do đó tổng số trạng thái vi mô trong toàn hệ bằng :

$$W = ...W_i W_j ... = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!} \qquad (52.3)$$

ở đây dấu $\prod$ chỉ tích số theo tất cả các mức năng lượng.

Cách biến đổi từ hệ thức (52.3) đến định luật phân bố hoàn toàn tương tự như cách biến đổi từ biểu thức (51.8) đến (51.18).

Lấy loga của (52.3) và áp dụng công thức Stirling (51.13) ta có :

$$\ln W = \sum_i (N_i + g_i - 1)\ln(N_i + g_i - 1) - N_i \ln N_i - (g_i - 1)\ln(g_i - 1)$$

Để tìm cực trị của $\ln W$ thoả mãn 2 điều kiện (51.6) và (51.7) ta phải thiết lập hàm :

$$f(N_i) = \ln W - \alpha \sum_i N_i - \beta \sum_i N_i E_i$$

lấy đạo hàm của $f(N_i)$ theo N_i và cho đạo hàm đó triệt tiêu ta có :

$$\frac{\delta f(N_i)}{\delta N_i} = \sum_i \left(\ln \frac{N_i + g_i - 1}{N_i} - \alpha - \beta E_i \right) = 0$$

do đó

$$\left(\ln \frac{N_i + g_i - 1}{N_i} - \alpha - \beta E_i \right) = 0,$$

Vì $1 << N_i + g_i$ nên ta có :

$$\frac{N_i + g_i}{N_i} = e^{\alpha + \beta E_i}$$

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta E_i} - 1}, \tag{52.4}$$

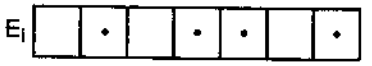
đó là định luật phân bố Bose-EinStein. Nếu đặt $\alpha = -E_o / kT$ và thay $\beta = 1/kT$, ta có thể viết biểu thức (52.4) dưới dạng :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(E_i - E_o)/kT} - 1} \tag{52.5}$$

Trong mục 57 sẽ chứng minh E_o là hoá thế của hạt.

2. Phân bố Fermi – Dirak

Vấn đề được đặt ra cũng giống như trên, nhưng bây giờ là tìm quy luật phân bố các hạt fecmion. Đối với các hạt fecmion thì trong mỗi ô lượng tử không thể xếp quá 1 hạt, vì vậy $N_i \le g_i$ (hình 52.3). Dễ hiểu rằng bây giờ trong g_i ô có N_i ô bị chiếm và $(g_i - N_i)$ ô trống. Tổng số cách sắp xếp N_i hạt theo g_i ô sẽ bằng $g_i!$ nhưng phải loại bỏ số hoán vị những ô giống nhau, do đó :



Hình 52.3. Quy luật phân bố Fermi – Dirak.

$$W_i = \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!}$$

Vì mỗi kiểu sắp xếp ở mức E_i có thể ghép với bất kì kiểu sắp xếp nào ở mức E_j cho nên số trạng thái vi mô trong toàn hệ N hạt bằng :

$$W = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} \tag{52.6}$$

Cách tìm định luật phân bố trong trường hợp này cũng giống như trường hợp vừa xét. Ta có :

$$\ln W = \sum_i [g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i)]$$

$$f(N_i) = \ln W - \alpha \sum_i N_i - \beta \sum_i N_i E_i$$

$$\frac{\delta f(N_i)}{\delta N_i} = \sum_i \left(\ln \frac{g_i - N_i}{N_i} - \alpha - \beta E_i \right) = 0$$

$$\frac{g_i - N_i}{N_i} = e^{\alpha+\beta E_i}$$

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta E_i} + 1} \tag{52.7}$$

đó là định luật phân bố Fermi – Dirak. Nếu thay $\alpha = -E_o/kT$, $\beta = 1/kT$ thì hệ thức (52.7) có thể viết dưới dạng :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(E_i - E_o)/kT} + 1} \tag{52.8}$$

3. So sánh các định luật phân bố cổ điển và lượng tử

Trong cơ học cổ điển không có khái niệm về độ suy biến, do đó khi tính số trạng thái vi mô của hệ N tiểu phân ta nhận được hệ thức (51.8)

Để dễ so sánh các quy luật phân bố cổ điển và lượng tử, ta thử tính lại số trạng thái vi mô trong phạm vi quan niệm cổ diển, nhưng chấp nhận rằng mỗi mức năng lượng E_i suy biến g_i lần. Trong trường hợp đó, việc hoán vị N_i hạt ở mức E_i không phải là không cho trạng thái mới, mà trái lại, vì mỗi hạt có thể chiếm một trong g_i ô ở mức. E_i nên đối với N_i hạt thì số trạng thái sẽ tăng thêm $g_i^{N_i}$ lần, còn đối với toàn hệ N hạt – tăng $\prod g_i^{N_i}$ lần. Vì thế, thay cho biểu thức (51.8) ta có hệ thức :

$$W = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \prod_i g_i^{N_i} = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \tag{52.9}$$

Bây giờ ta hãy so sánh ba hệ thức (52.3) (52.6) và (52.9) về số trạng thái vi mô theo ba kiểu phân bố Maxwell-Boltzmann, Bose-Einstein và Fermi-Dirak qua ví dụ sau đây.

Ví dụ. Hãy tính số trạng thái vi mô đối với hệ 2 hạt ở mức năng lượng E có độ suy biến bằng 3.

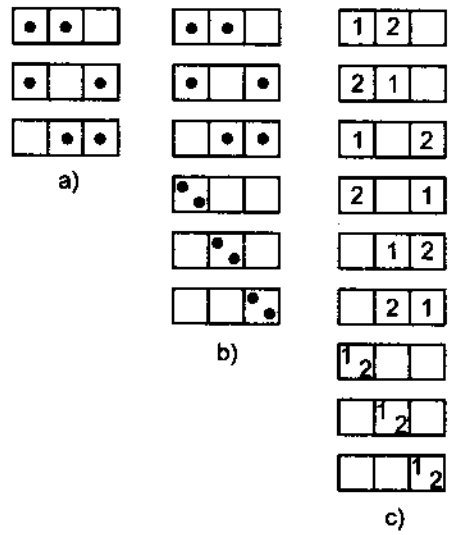
Thay $N_i = N = 2$, $g_i = 3$ vào các biểu thức (52.3) (52.6) và (52.9) ta có :

$$W_{B.E} = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!} = \frac{4!}{2!2!} = 6$$

$$W_{F.D} = \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} = \frac{3!}{2!1!} = 3$$

$$W_{M.B} = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} = 2! \frac{3^2}{2!} = 9$$

Các trạng thái khác nhau thuộc 3 kiểu phân bố được trình bày trên hình 52.4. Qua ví dụ này ta thấy rằng số trạng thái đối với hạt fecmion là ít nhất, vì không cho phép trong 1 ô lượng tử có nhiều hơn 1 hạt ; số trạng thái đối với hạt bozon nhiều hơn, vì



Hình 52.4. Sự phân bố các hạt theo các ô : (a) – Các hạt fecmion ; (b) – Các hạt bozon ; (c) các hạt cổ diển (Các con số đánh dấu hạt thứ nhất và thứ hai).

không hạn chế số hạt trong 1 ô ; còn số trạng thái đối với hạt cổ điển nhiều hơn cả, vì vừa không hạn chế số hạt trong 1 ô, vừa cho phép đánh dấu các hạt cùng loại, nên khi hoán vị chúng cũng được trạng thái mới.

Trong thực tế chỉ có 2 loại hạt, hoặc bozon, hoặc fecmion. Tuy nhiên thống kê cổ điển vẫn áp dụng được trong một số trường hợp một cách gần đúng. Để làm rõ điều này, ta hãy thiết lập lại định luật phân bố Boltzmann sau khi đã đưa khái niệm về độ suy biến g_i vào.

Xuất phát từ biểu thức (52.9), theo phương pháp quen thuộc để thiết lập định luật phân bố, ta có :

$$\ln W = N \ln N + \sum N_i \ln g_i - \sum N_i \ln N_i$$

$$f(N_i) = \ln W - \alpha \sum N_i - \beta \sum N_i E_i$$

$$\frac{\delta f(N_i)}{\delta N_i} = \sum [\ln g_i - \ln N_i - (\alpha + 1) - \beta E_i] = 0$$

Nếu bỏ qua đơn vị trong dấu ngoặc, ta có :

$$[\ln g_i - \ln N_i - \alpha - \beta E_i] = 0$$

$$\ln \frac{g_i}{N_i} = \alpha + \beta E_i$$

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta E_i}}, \qquad (52.10)$$

là định luật phân bố Boltzmann có tính đến độ suy biến g_i

Ta có thể chuyển hệ thức (52.10) sang một dạng khác. Sau khi lấy tổng theo N_i ta có :

$$\sum N_i = N = \sum g_i e^{-\alpha} . e^{-\beta E_i} = e^{-\alpha} \sum g_i e^{-\beta E_i}$$

$$e^{-a} = \frac{N}{\Sigma g_i e^{-\beta E_i}}$$

Thay giá trị của $e^{-\alpha}$ và $\beta = 1/kT$ vào biểu thức (52.10) ta rút ra,

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{E_i / kT}}{\Sigma g_i e^{-E_i / kT}} \qquad (52.11)$$

Hệ thức (52.11) chỉ khác hệ thức (51.18) ở hệ số g_i.

Bây giờ ta so sánh ba hệ thức (52.5) (52.8) và (52.10). Cả ba hệ thức có thể viết gộp dưới dạng :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta E_i} + \Omega} \qquad (52.12)$$

trong đó $\Omega = -1$ ứng với thống kê Bose-Einstein,

$\Omega = +1$ ứng với thống kê Fermi-Dirak

$\Omega = 0$ ứng với thống kê cổ điển.

Ta thấy rằng ba định luật phân bố chỉ khác nhau ở đơn vị viết ở mẫu số. Trong những trường hợp mà đơn vị ở mẫu số có thể bỏ qua, nghĩa là khi thoả mãn điều kiện $e^{\alpha+\beta E_i} >> 1$ hoặc $\frac{N_i}{g_i} << 1$ tức là mật độ hạt đủ nhỏ thì ta có thể sử dụng được định luật phân bố cổ điển. Như vậy phân bố cổ điển là trường hợp giới hạn của phân bố thống kê lượng tử.

§53. NĂNG LƯỢNG TRONG PHÂN TỬ

Việc tính các đại lượng nhiệt động bằng phương pháp thống kê đòi hỏi sự hiểu biết về các trạng thái năng lượng trong phân tử. Vì vậy để thuận tiện cho sự trình bày tiếp, trong phần này dẫn ra các công thức cần thiết để tính năng lượng trong phân tử.

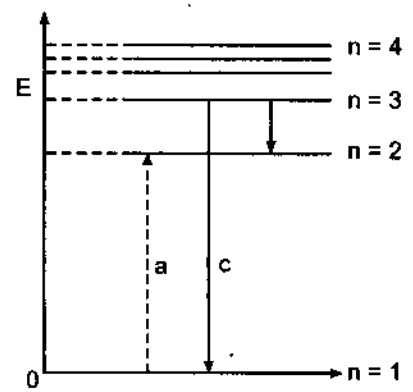
Một cách gần đúng có thể xem năng lượng của một phân tử tự do (nội năng) gồm 5 thành phần ứng với phần đóng góp của 5 dạng chuyển động : hạt nhân, electron, dao động, quay và chuyển động tịnh tiến. Vì năng lượng hạt nhân không biến đổi trong phản ứng hoá học, ta chỉ cần quan tâm đến 4 thành phần còn lại.

1. Năng lượng electron

Theo lí thuyết Bohr về nguyên tử hiđro, năng lượng electron được biểu diễn bởi hệ thức

$$E_{el} = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}, n = 1, 2... \infty \qquad (53.1)$$

(m – khối lượng, e - điện tích electron, h – hằng số Planck, n – số lượng tử). Vì n là số nguyên nên E_{el} chỉ có thể nhận những giá trị gián đoạn, có nghĩa là năng lượng bị lượng tử hoá. Thông thường người ta quy ước $E_{el} = 0$ khi n = 1 (trạng thái cơ bản), như được biểu diễn trên hình 53.1. *Độ suy biến*. Theo cơ học lượng tử, mỗi mức năng lượng E_{el} có thể phân thành g phân mức



Hình 53.1. Các mức năng lượng electron
a – Lượng tử hấp thụ ;
b – Lượng tử phát xạ.

$$g = 2j + 1$$

$$j = l + s \qquad (53.2)$$

Trong đó l – momen obitan, s – momen spin của electron. Ví dụ đối với các nguyên tử khí trơ ở trạng thái cơ bản $j = 0$ và $g = 1$; đối với các nguyên tử kim loại kiềm $j = 1/2$ và $g = 2$.

2. Năng lượng dao động

Mô hình đơn giản nhất của sự dao động phân tử hai nguyên tử là dao động tử điều hoà, là mô hình 2 nguyên tử có khối lượng m_1 và m_2 gắn với nhau bằng một lò xo đàn hồi, lực đàn hồi tỉ lệ với khoảng chuyển dời $(x - r)$, x là khoảng cách giữa 2 nguyên tử, r – khoảng cách cân bằng, hệ số tỉ lệ k được gọi là "hằng số lực". Sự dao động xảy ra với tần số ν được xác định bởi hệ thức :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad (53.3)$$

Trong đó μ được gọi là "khối lượng thu gọn" được định nghĩa là

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

hoặc

$$\mu = m_1 m_2 /(m_1 + m_2) \qquad (53.4)$$

Năng lượng dao động phụ thuộc x được mô tả trên hình 53.2.

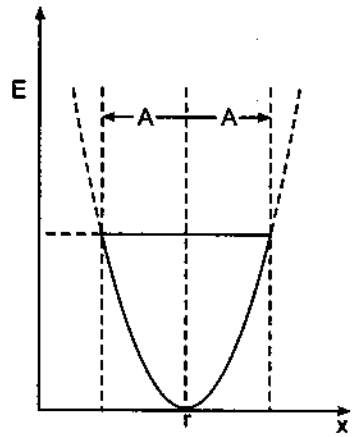
Theo quan niệm cổ điển, năng lượng toàn phần E của dao động tử là tổng của động năng E_d và thế năng E_t. Khi $x = r \pm A$ (A là biên độ) thì $E_d = 0$ do đó

$$E = E_t = \frac{1}{2}kA^2 \qquad (53.5)$$

Như vậy E có thể nhận mọi giá trị liên tục, tuỳ thuộc vào biên độ A.

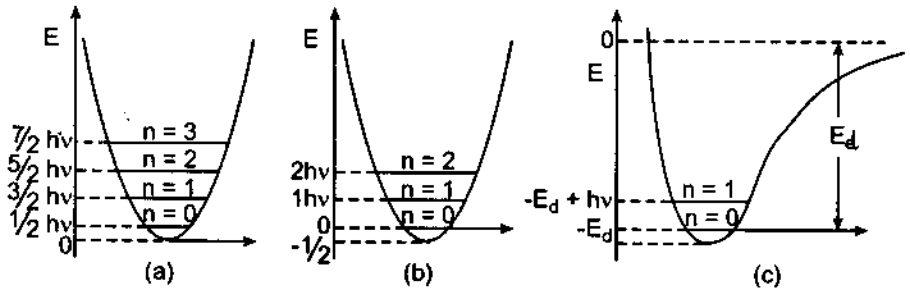
Tuy nhiên, theo cơ học lượng tử thì năng lượng dao động bị lượng tử hoá và được xác định bởi hệ thức

$$E = (n + 1/2)h\nu, n = 0, 1, 2... \infty \qquad (53.6)$$



Hình 53.2. Năng lượng dao động phụ thuộc khoảng cách x

Vì n là số nguyên nên E chỉ nhận những giá trị gián đoạn cách đều nhau một khoảng $\Delta E = h\nu$. Có 2 cách quy định điểm không làm mốc để tính năng lượng như được biểu diễn trên hình 53.3. Trên hình (a) điểm không ứng với cực tiểu của đường parabon,



Hình 53.3. Các cách quy định điểm mốc để tính năng lượng dao động.

theo cách này "năng lượng không" ứng với mức $n = 0$ có giá trị $E_0 = \frac{1}{2}hv$. Trên hình (b) điểm không ứng với mức $n = 0$. Theo cách (a) năng lượng dao động được tính theo hệ thức (53.6), còn theo cách (b) – theo hệ thức

$$E = nhv,\ n = 0, 1, 2... \infty \qquad (53.7)$$

Trong thực tế đường biểu diễn E = E(x) không phải có dạng parabon (dao động tử điều hoà) mà có dạng như được vẽ trên hình (c), vì khi x tăng thì E không tăng mãi mà tiến đến một giá trị giới hạn ứng với năng lượng phân li phân tử E_d. Trên hình (c) mức không ứng với trạng thái phân li của phân tử.

Do tính không điều hoà của dao động từ khoảng cách giữa các mức không đều nhau, càng lên cao các mức càng gần nhau, ở gần trạng thái phân li các mức riêng biệt chuyển thành miền liên tục. Tuy vậy mô hình dao động tử điều hoà vẫn dùng được với sự sai lệch không đáng kể, đặc biệt ở nhiệt độ thường, khi phần lớn phân tử nằm ở trạng thái dao động cơ bản ($n = 0$) ứng với đáy đường parabon.

Số bậc tự do dao động. Đối với phân tử đa nguyên tử người ta đưa ra khái niệm về dao động chuẩn và bậc tự do dao động. Cũng giống như tốc độ thẳng v của chuyển động tịnh tiến có thể phân tách thành 3 thành phần v_x, v_y, v_z, sự dao của phân tử đa nguyên tử có thể xem là tập hợp của các dao động chuẩn. Số dao động chuẩn được gọi là *số bậc tự do dao động*. Nếu số bậc tự do trong chuyển động tịnh tiến là 3 (3 toạ độ, x, y, z) thì số bậc tự do dao động của phân tử chứa N nguyên tử là $3N - 6$ (nếu phân tử không thẳng) và $3N - 5$ (nếu phân tử thẳng). Ví dụ trường hợp phân tử 2 nguyên tử (đương nhiên thẳng) số bậc tự do dao động là $3N - 5 = 1$, có nghĩa là phân tử được đặc trưng bằng một kiểu dao động duy nhất với tần số xác định (co và giãn liên kết giữa 2 nguyên tử).

Độ suy biến. Các mức dao động không suy biến ($g_i = 1$).

3. Năng lượng quay

Trong vật lí cổ điển động năng của chuyển động quay được cho bởi hệ thức

$$E = \frac{1}{2}I\omega^2 \qquad (53.8)$$

có dạng giống hệ thức $E = \frac{1}{2}mv^2$ của động năng chuyển động tịnh tiến, trong đó thay cho tốc độ thẳng v là tốc độ góc ω được định nghĩa là số radian quay được trong 1 giây, và thay đổi khối lượng m là momen quan tính I được định nghĩa bởi hệ thức

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \qquad (53.9)$$

Trong đó r_i là khoảng cách từ nguyên tử i có khối lượng m_i tới trục quay.

Trong cơ học lượng tử năng lượng quay bị lượng tử hoá và được tính theo hệ thức

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1),\ J = 0, 1, 2 \ldots \infty \qquad (53.10)$$

Trong đó h – hằng số Planck, J – số lượng tử quay.

Độ suy biến. Trong cơ học lượng tử góc đặc trưng cho sự định hướng của quay tử có thể nhận $(2J + 1)$ giá trị cho phép đối với mỗi số lượng tử J. Người ta nói độ suy biến của năng lượng quay là

$$g_i = (2J + 1) \qquad (53.11)$$

Số bậc tự do quay. Đối với phân tử đa nguyên tử không thẳng, chuyển động quay có thể coi là gồm 3 thành phần ứng với sự quay theo 3 trục Ox, Oy và Oz thẳng góc với nhau và cắt nhau tại trọng tâm O của phân tử. Người ta nói số bậc tự do quay bằng 3. Đối với phân tử hai nguyên tử, hoặc phân tử đa nguyên tử thẳng nói chung, thì 1 trong 3 trục quay trùng với đường thẳng đi qua các nguyên tử. Đối với trục này $r_i = 0$, nên $I = 0$, trong trường hợp này số bậc tự do quay giảm xuống còn 2.

Momen quán tính

Đối với phân tử đa nguyên tử không thẳng có 3 momen quan tính ứng với 3 trục quay chính được xác định bởi các hệ thức

$$I_a = I_{xx} = \sum_{i=1}^{n} m_i[(y_i - y_o)^2 + (z_i - z_o)^2]$$

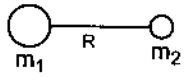
$$I_b = I_{yy} = \sum_{i=1}^{n} m_i[(x_i - x_o)^2 + (z_i - z_o)^2] \qquad (53.12)$$

$$I_c = I_{zz} = \sum_{i=1}^{n} m_i[(x_i - x_o)^2 + (y_i - y_o)^2]$$

Ở đây x_o, y_o và z_o là toạ độ của trọng tâm phân tử, và x_i, y_i và z_i là toạ độ của nguyên tử i có khối lượng m_i. Hệ thức (53.12) cho phép tính được các momen quán tính nếu ta biết được cấu trúc phân tử (khoảng cách giữa các nguyên tử và các góc hoá trị. Tuy nhiên việc tính toán sẽ nhanh hơn nếu ta sử dụng các công thức đã thiết lập sẵn cho các phân tử thuộc các kiểu đối xứng khác nhau được dẫn ra ở bảng 53.1.

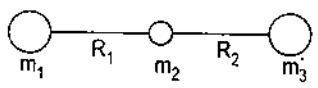
Bảng 53.1. **Công thức tính momen quan tính đối với một số phân tử có kiểu đối xứng khác nhau.**

1. Phân tử hai nguyên tử.



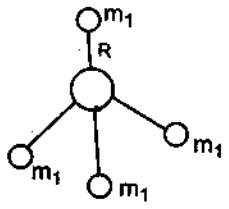
$$I = \mu R^2 \quad \mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

2. Ba nguyên tử thẳng.

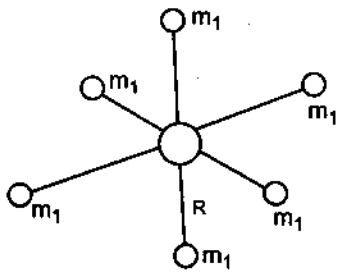


$$I = \frac{m_1 m_3 (R_1 + R_2)^2 + m_2 (m_1 R_1^2 + m_3 R_2^2)}{m_1 + m_2 + m_3}$$

3. Con quay đối xứng cầu.

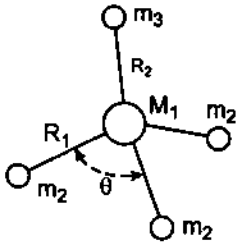


$$I = \frac{8}{3} m_1 R^2$$



$$I = 4m_1 R^2$$

4. Đối xứng chóp.

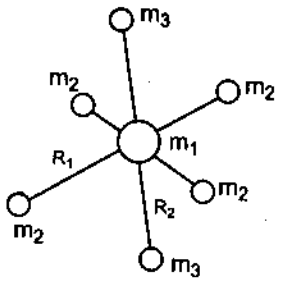


$$I_\perp = m_2 R_1^2 (1-\cos\theta) + \frac{m_2}{m}(m_1+m_3) R_1^2 (1+2\cos\theta)$$

$$+ \frac{m_3}{m} R_2 \left[(3m_2 + m_1) R_2 + 6m_2 R_1 \left(\frac{1+2\cos\theta}{3} \right)^{1/2} \right]$$

$$m = m_1 + 3m_2 + m_3$$

$$I_{\parallel} = 2m_2 R_1^2 (1-\cos\theta)$$



$$I_\perp = 2m_2 R_1^2 + 2m_3 R_2^2$$

$$I_{\parallel} = 4m_2 R_1^2$$

4. Năng lượng tịnh tiến

Động năng của hạt khối lượng m chuyển động với tốc độ thẳng u trên đoạn đường l là

$$E_l = \frac{1}{2} mu^2 = \frac{1}{2m}(mu)^2 = \frac{1}{2m}\left(\frac{h}{\lambda}\right)^2 \qquad (53.13)$$

Trong đó động lượng p của hạt liên hệ với độ dài sóng λ của hạt bởi hệ thức de Broglie

$$p = mu = h/\lambda \qquad (53.14)$$

(h – hằng số Planck). Điều kiện của sóng dừng là đoạn đường l phải chứa một số nguyên lần bán sóng, nghĩa là

$$l = n\lambda/2, n = 1, 2, \ldots \infty \qquad (53.15)$$

Kết hợp 3 hệ thức trên ta rút ra

$$E_l = \frac{h^2 n^2}{8ml^2}, n = 1, 2, \ldots \infty \qquad (53.16)$$

Nếu xét hạt chuyển động trong một hộp hình lập phương với 3 cạnh l_x, l_y và l_z ta sẽ có

$$E = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{l_x^2} + \frac{n_y^2}{l_y^2} + \frac{n_z^2}{l_z^2}\right) \qquad (53.17)$$

Vì $l_x^2 = l_y^2 = l_z^2 = v^{2/3}$ (v là thể tích hộp) nên ta có :

$$E = \frac{h^2}{8mv^{2/3}}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right) \qquad (53.18)$$

Hệ thức này cho thấy năng lượng tịnh tiến của một hạt phụ thuộc vào thể tích trong đó hạt chuyển động. Đồng thời, vì n_x, n_y, n_z là những số nguyên nên năng lượng tịnh tiến cũng bị lượng tử hoá. Tuy nhiên, khác với các năng lượng electron, dao động và quay khi các mức tương đối xa nhau, đối với năng lượng tịnh tiến các mức xếp rất gần nhau, có thể xem như liên tục. Điều này có thể chứng minh như sau :

Theo thuyết động học khí, năng lượng trung bình của một hạt chuyển động theo chiều l (1 bậc tự do) là

$$E_1 = \frac{1}{2}kT \qquad \text{(xem 51.35)}$$

Đối chiếu với hệ thức (53.16) ta có :

$$\frac{n^2h^2}{8ml^2} = \frac{1}{2}kT \text{ hoặc } n = \frac{2l}{h}(mkT)^{1/2} \qquad (53.19)$$

Để làm ví dụ, xét một nguyên tử neon (khối lượng nguyên tử 20) chuyển động trên đoạn đường l = 10cm ở 300K. Theo (53.19) ta có :

$$n = 2\frac{10}{6,6\times10^{-27}}\left[\frac{20}{6\times10^{23}}(1,38\times10^{-16})(300)\right]^{1/2} = 3\times10^9$$

Vì n lớn như vậy nên việc thay đổi 1 đơn vị trong số lượng tử tịnh tiến ($n \pm 1$) chỉ làm thay đổi năng lượng cỡ 1 phần tỉ. Như vậy các mức năng lượng kế tiếp nhau có thể xem như liên tục.

Số bậc tự do.

Đối với 1 nguyên tử cần 3 toạ độ (x, y, z) để xác định vị trí (3 bậc tự do). Đối với N nguyên tử độc lập cần $3N$ toạ độ ($3N$ bậc tự do). Nếu N nguyên tử liên kết tạo thành 1 phân tử thì tổng số bậc tự do vẫn là $3N$ nhưng được phân bố như sau :

Dạng chuyển động :	*Số bậc tự do :*
Tịnh tiến (của trọng tâm phân tử) :	3
Quay, phân tử thẳng :	2
phân tử không thẳng :	3
Dao động, phân tử thẳng :	3N – 5
phân tử không thẳng :	3N – 6
Tổng số bậc tự do, phân tử thẳng :	3N
phân tử không thẳng	3N

§54. TỔNG TRẠNG THÁI

Nếu kí hiệu

$$Q = \sum g_i e^{-E_i/kT} \tag{54.1}$$

thì định luật phân bố Boltzmann (52.11) có thể viết dưới dạng

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-E_i/kT}}{Q} \tag{54.2}$$

Q được gọi là tổng trạng thái hoặc đôi khi cũng gọi là "hàm phân bố" (partition function). Đó là một đại lượng vô thứ nguyên, có dạng toán học thuận lợi để mô tả sự phân bố năng lượng theo các trạng thái của hệ. Mặt khác, giá trị của nó có thể tính được qua các đặc trưng phân tử như khối lượng, mômen quán tính, tần số dao động v.v... Cho nên đó là một đại lượng tiện lợi để gắn liền các tính chất vĩ mô và vi mô của hệ phân tử.

Nếu xem phân tử như 1 hệ bao gồm nhiều trạng thái năng lượng khác nhau (tịnh tiến, quay, dao động v.v...) thì Q được gọi là tổng trạng thái phân tử. Trong trường hợp đó, đối với hệ bao gồm N phân tử giống nhau và không tương tác với nhau thì tổng trạng thái chung của hệ được gọi là tổng trạng thái lớn sẽ bằng :

$$Z = Q^N \tag{54.3}$$

Ghi chú : Trong hệ thức (54.3) không viết rõ ràng thừa số $1/N$! ở vế phải do đòi hỏi của nguyên lí không thể phân biệt các tiểu phân cùng loại, vì thừa số này chỉ liên quan đến chuyển động tịnh tiến và đã được tính đến khi thiết lập hệ thức tính tổng trạng thái tịnh tiến (54.24).

1. Mối liên hệ giữa tổng trạng thái và các hàm nhiệt động

a) Nội năng. Cho $g_i = 1$, ta có thể viết biểu thức (54.1) dưới dạng :

$$Q = e^{-\varepsilon_1/kT} + e^{-\varepsilon_2/kT} + \ldots$$

Lấy đạo hàm theo T ở V = const :

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_v = \frac{\varepsilon_1}{kT^2} e^{-\varepsilon_1/kT} + \frac{\varepsilon_2}{kT^2} e^{-\varepsilon_2/kT + \ldots}$$

Nhân 2 vế với kT^2 rồi chia cho Q và lưu ý dx/x bằng dlnx, ta có :

$$kT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_v = \frac{e^{-\varepsilon_1/kT}}{Q}\varepsilon_1 + \frac{e^{-\varepsilon_2/kT}}{Q}\varepsilon_2 + \ldots = \frac{1}{Q}\sum_0^\infty e^{-\varepsilon_i/kT}.\varepsilon_i$$

Lưu ý đến hệ thức (54.2) ta sẽ nhận được :

$$NkT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_v = N_1\varepsilon_1 + N_2\varepsilon_2 + \ldots = \sum_0^\infty N_i\varepsilon_i = E$$

Có thể viết :

$$E = U - U_o = NkT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_v \tag{54.4}$$

Trong đó nội năng tính từ mức U_o là năng lượng ở T = OK. Nội năng cũng có thể biểu diễn qua tổng trạng thái lớn Z. Từ (54.3) ta có $\ln Z = N \ln Q$, $\partial \ln Z = N \partial \ln Q$, thay vào (54.4) ta được

$$E = U - U_o = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v \tag{54.5}$$

b) Nhiệt dung đẳng tích. Lấy đạo hàm của (54.4) hoặc (54.5) theo T ta có :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = Nk \left[T^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_v + 2T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v \right]$$

$$= k \left[T^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_v + 2T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v \right] \tag{54.6}$$

c) Entropi. Từ hệ thức (51.17) ta có thể viết :

$$S = \frac{E}{T} + Nk \ln Q \tag{54.7}$$

Thay giá trị E từ (54.4) hoặc (54.5) ta được :

$$S = Nk \left[\ln Q + T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v \right]$$

hoặc

$$S = k \left[\ln Z + T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v \right] \tag{54.8}$$

d) Thế đẳng tích (năng lượng Helmholtz)

Vì $F = U - TS$, thay U và S từ các biểu thức trên ta có :

$$F - U_o = -NkT \ln Q = -kT \ln Z \tag{54.9}$$

e) Áp suất. Theo nhiệt động học ta có :

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = NkT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \tag{54.10}$$

f) Entanpi. Theo định nghĩa ta có :

$$H = U + PV = U_o + NkT \left[T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v + V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \right] \tag{54.11}$$

$$= U_o + kT \left[T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \right] \tag{54.12}$$

g) Thế đẳng áp (năng lượng Gibbs. Theo định nghĩa ta có :

$$G = F + PV = U_o - NkT \left[\ln Q - V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \right] \tag{54.13}$$

$$= U_o - kT \left[\ln Z - V \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \right] \tag{54.14}$$

Như vậy để tính các hàm nhiệt động cần biết tổng trạng thái phân tử Q. Sau đây ta thiết lập các hệ thức để tính Q.

2. Tổng trạng thái ứng với các dạng chuyển động trong phân tử

Nội năng của một phân tử gồm nhiều thành phần ứng với các dạng chuyển động khác nhau : tịnh tiến, quay, dao động, chuyển động của electron và hạt nhân,

$$\varepsilon = \varepsilon_{tt} + \varepsilon_q + \varepsilon_{dd} + \varepsilon_{el} + \varepsilon_n \tag{54.15}$$

Từ hệ thức (51.1) và (54.15), lưu ý rằng $e^{a+b+c} = e^a e^b e^c$ ta có thể viết

$$Q = \sum g_{tt} e^{-\varepsilon_{tt}/kT} \cdot \sum g_q e^{-\varepsilon_q/kT} \cdot \sum g_{dd} e^{-\varepsilon_{dd}/kT} \cdot \sum g_{el} e^{-\varepsilon_{el}/kT} \cdot \sum g_n e^{-\varepsilon_n/kT} \tag{54.16}$$

hoặc :

$$Q = Q_{tt} \cdot Q_q \cdot Q_{dd} \cdot Q_{el} \cdot Q_n \tag{54.17}$$

trong đó :

$$Q_{tt} = \sum g_{tt} e^{-\varepsilon_{tt}/kT} \tag{54.18}$$

là tổng trạng thái ứng với chuyển động tịnh tiến v.v...

Dưới đây nêu các hệ thức tính tổng trạng thái đối với các dạng chuyển động trong phân tử.

a) Tổng trạng thái tịnh tiến. Giả thiết hạt có khối lượng m chuyển động trên đoạn đường l. Năng lượng tịnh tiến được tính theo hệ thức (53.24)

$$\varepsilon_l = \frac{h^2 n^2}{8ml^2} (n = 1, 2, \ldots \infty) \tag{53.24}$$

Đối với năng lượng tịnh tiến, độ suy biến $g_i = 1$, vì vậy theo (54.18) tổng trạng thái có dạng :

$$Q_l = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-h^2 n^2/8ml^2 kT} \tag{54.19}$$

Vì các mức năng lượng tịnh tiến gần như liên tục, nên có thể thay dấu tổng bằng dấu tích phân và xê dịch giới hạn tích phân từ $n = 1$ xuống $n = 0$, ta có :

$$Q_l = \int_0^{\infty} e^{-\alpha n^2} dn, \alpha = \frac{h^2}{8ml^2 kT} \tag{54.20}$$

Theo (51.31) tích phân này bằng $\frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$, vì vậy :

$$Q_l^{(1)} = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} l \tag{54.21}$$

Biểu thức (54.21) là ứng với một bậc tự do của chuyển động tịnh tiến. Đối với sự chuyển động 2 chiều (trên diện tích Ω) và 3 chiều (trong thể tích v) ta có các hệ thức sau đây :

$$Q_\Omega^{(2)} = \frac{(2\pi mkT)}{h^2} \Omega, \ \Omega = l_1 l_2 \tag{54.22}$$

$$Q_v^{(3)} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} v = fv,\ v = l_1 l_2 l_3 \qquad (54.23)$$

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}$$

Hệ thức (54.22) được dùng khi khảo sát các hiện tượng bề mặt như sức căng bề mặt, sự hấp phụ v.v... khi phân tử di động theo 2 chiều trên diện tích Ω. Hệ thức (54.23) được dùng để tính tổng trạng thái của phân tử chuyển động hạn chế trong hộp có thể tích v.

Tuy nhiên, nếu ta có N phân tử, nằm trong thể tích $Nv = V$ thì tổng trạng thái Q_{Nv} của phân tử chuyển động tự do trong thể tích V sẽ lớn hơn e lần. Điều này được chứng minh như sau :

Giả thiết có 2 hộp ghép lại với nhau, mỗi hộp có thể tích v và đều chứa 1 phân tử. Tổng trạng thái chung sẽ là $Q_1 Q_2 = (fv)^2$, trong đó Q_1 và Q_2 là tổng trạng thái của mỗi phân tử 1 và 2. Nếu bây giờ ta lấy đi vách ngăn tưởng tượng giữa hai hộp thì mỗi phân tử sẽ chiếm thể tích 2v, do đó tổng trạng thái của hệ sẽ là :

$$Q_1 Q_2 = (Q_{2v})^2 = \frac{(f.2v)^2}{2!}$$

trong đó Q_{2v} là tổng trạng thái của mỗi phân tử trong thể tích 2v, việc chia 2! là do nguyên lí không thể phân biệt các tiểu phân.

Trong trường hợp tổng quát, nếu có N phân tử chuyển động trong N hộp ghép với nhau mà không có vách ngăn thì :

$$(Q_{Nv})^N = \frac{(f.Nv)^N}{N!}$$

Vì N rất lớn, ta có thể sử dụng công thức Stirling (51.13) viết ở dạng :

$$\frac{N^N}{N!} = e^N$$

Do đó : $$(Q_{Nv})^N = (fve)^N$$

hoặc : $$Q_{Nv} = fve = Q_v e = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}.v.e}{h^3} \qquad (54.24)$$

Như vậy tổng trạng thái tịnh tiến của phân tử có khả năng di động từ hộp này qua hộp kia lớn hơn e lần tổng trạng thái của phân tử chuyển động hạn chế trong 1 hộp. Nếu thay v = V/N ta sẽ có biểu thức sau đây đối với tổng trạng thái tịnh tiến :

$$Q_{tt}^{(3)} = Q_{tt(v)}^{(3)} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}.V.e}{h^3 N} \qquad (54.25)$$

Đối với 1*mol* khí lí tưởng ta có $PV = RT$ hoặc $PV/N_o = kT$. Thay giá trị $V/N_o = kT/P$ vào (54.25) ta được :

$$Q_{tt}^{(3)} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\frac{kT}{P}e$$

Nếu lưu ý đến hệ thức (54.9), ta có thể chứng minh được rằng entropi của hệ N phân tử di động tự do lớn hơn entropi của hệ đó, khi giả thiết mỗi phân tử chuyển động hạn chế trong một ngăn riêng một đại lượng bằng Nk (hoặc bằng R tính cho 1 *mol*).

$$S_{Nv} - S_v = Nk \tag{54.27}$$

b) Tổng trạng thái quay (quay tử cứng). Năng lượng của phân tử thẳng quay tự do theo 2 trục thẳng góc với nhau trong không gian (2 bậc tự do) được tính theo biểu thức :

$$\varepsilon_q(J) = \frac{h^2}{8\pi^2 I}J(J+1),\ (J = 0, 1, \ldots \infty) \tag{54.28}$$

trong đó h – hằng số Planck, I – mômen quán tính, J – số lượng tử quay.

Đối với mỗi mức năng lượng quay đặc trưng bằng số lượng tử J, vì hình chiếu của vectơ J lên trường ngoài có thể nhận $2J + 1$ giá trị gián đoạn, nên độ suy biến $g_i = 2J + 1$, vì vậy tổng trạng thái quay được tính theo biểu thức :

$$Q_q^{(2)} = \sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 IkT}J(J+1)} \tag{54.29}$$

Nếu $J(J+1)h^2/8\pi^2 I << kT$, ta có thể thay việc lấy tổng bằng lấy tích phân. Điều kiện này thoả mãn đối với các phân tử nặng hoặc đối với phân tử nhẹ ở nhiệt độ cao.

Trong trường hợp đó, nếu đặt $b = h^2/8\pi^2 IkT$ và $Z = J(J+1)$ ta sẽ có :

$$Q_q^{(2)} = \int_0^{\infty} e^{-bz}dZ = \frac{1}{b} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \tag{54.30}$$

Hệ thức (54.30) áp dụng đối với phân tử thẳng không đối xứng, ví dụ phân tử hai nguyên tử dị hạch (CO, HCl...) hoặc ba nguyên tử như HCN (H – C ≡ N),...

Đối với phân tử đối xứng, ví dụ phân tử hai nguyên tử đồng hạch H_2, Cl_2 v.v... hoặc đa nguyên tử như CO_2 (O = C = O) C_2H_2 (H – C ≡ C – H), v.v... thì tổng trạng thái được tính theo hệ thức :

$$Q_q^{(2)} = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \tag{54.31}$$

σ được gọi là *số đối xứng*, nó bằng số vị trí mà phân tử trùng với chính nó khi quay 360^o. Việc phải đưa thêm số đối xứng là do những đòi hỏi về tính đối xứng của hàm sóng. Theo nguyên lí Pauli, hàm sóng toàn phần của phân tử $\psi = \psi_n \cdot \psi_{el} \cdot \psi_q \cdot \psi_{dd}$ phải là hàm phản đối xứng. Đối với phân tử 2 nguyên tử đồng hạch, tính đối xứng của ψ phụ

thuộc vào tính đối xứng của ψ_n, ψ_{el} và ψ_q. Lấy ví dụ phân tử H_2, hàm sóng electron ψ_{el} là đối xứng, do đó tính đối xứng của hàm sóng hạt nhân ψ_n và hàm sóng quay ψ_q phải ngược nhau. Ở đây có hai khả năng. Nếu spin của hai hạt nhân là ngược chiều (trạng thái para) thì ψ_n là hàm phản đối ứng, do đó ψ_q phải là hàm đối xứng (J chẵn). Ngược lại, nếu spin của 2 hạt nhân là cùng chiều (trạng thái ortho) thì ψ_n phải là hàm đối xứng, do đó ψ_q phải là phản đối xứng (J lẻ). Như vậy tuỳ thuộc vào trạng thái spin của hạt nhân mà tổng trạng thái quay chỉ được lấy theo J chẵn hoặc J lẻ.

Vì
$$\sum_{J\,chẵn} \approx \sum_{J\ lẻ} \approx \frac{1}{2}\sum_{J=0}^{\infty}$$

cho nên trong trường hợp này ta có $\sigma = 2$. Giá trị của σ phụ thuộc tính đối xứng của phân tử.

Đối với phân tử đa nguyên tử không thẳng thì sự quay tự do được thực hiện theo 3 trục quay (3 bậc tự do) ứng với 3 mômen quán tính I_A, I_B, I_C. Trong trường hợp này, tổng trạng thái quay được tính theo biểu thức :

$$Q_q^{(3)} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_A\sigma_B\sigma_C}\left(\frac{8\pi^2 I_A kT}{h^2}\right)^{1/2}\left(\frac{8\pi^2 I_B kT}{h^2}\right)^{1/2}\left(\frac{8\pi^2 I_C kT}{h^2}\right)^{1/2} \qquad (54.32)$$

Nếu $I_A \neq I_B = I_C$ thì

$$Q_q^{(3)} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{8\pi^2 I_A kT}{h^2}\right)^{1/2}\left(\frac{8\pi^2 I_B kT}{h^2}\right) \qquad (54.33)$$

Đây là trường hợp phân tử thuộc kiểu con quay đối xứng. Ví dụ phân tử CH_3Cl hình chóp có $\sigma = 3$, hoặc phân tử BCl_3 hình tam giác phẳng có $\sigma = 3 \times 2 = 6$.

Nếu $I_A = I_B = I_C = I$ thì :

$$Q_q^{(3)} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{8\pi^2 IkT}{h^2}\right)^{3/2} \qquad (54.34)$$

Đây là trường hợp phân tử thuộc kiểu con quay hình cầu, ví dụ phân tử CH_4 có $\sigma = 8$.

Nếu trong phân tử có sự quay tự do của các nhóm phân tử xung quanh liên kết đơn thì bậc tự do quay có thể lớn hơn 3. Trong trường hợp này tổng trạng thái quay có thể tính theo hệ thức :

$$Q_q^{(n)} = \frac{1}{\pi\sigma}\left\{\frac{8\pi^3\left(I_A^a I_B^b \ldots I_G^g\right)^{1/n} kT}{h^2}\right\}^{n/2}$$

Ở đây I_A, I_B,... I_G là mômen quán tính của phân tử hoặc của các nhóm phân tử quay độc lập, a, b, ... g là số bậc tự do quay, với

$$a + b + \ldots + g = n$$

Lấy ví dụ phân tử axeton $CH_3 - CO - CH_3$. Số bậc tự do $n = 5$ (3 bậc tự do quay bình thường của một quay tử cứng, cộng thêm 2 bậc tự do quay của 2 nhóm CH_3 xung

quanh trục C – C). Số đối xứng $\sigma = 2 \times 3 \times 3$, vì để cho phân tử axeton trùng với chính nó ta phải quay 180°, đồng thời đối với các nguyên tử hiđro trong 2 nhóm CH_3 ta phải quay 120°, 240° và 360°.

c) Tổng trạng thái dao động (dao động tử điều hoà). Nếu xem phân tử như một dao động tử điều hoà thì năng lượng của nó được tính theo biểu thức :

$$\varepsilon_{dd} = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu, \ (n = 0, 1, \ldots \infty) \tag{53.6}$$

Ở đây n là số lượng tử dao động, h – hằng số Planck, ν – tần số dao động (s^{-1}) liên hệ với số sóng ω (cm^{-1}) và khối lượng thu gọn μ bởi hệ thức :

$$\nu = \omega c = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{53.3}$$

(c – tốc độ ánh sáng, k – hằng số lực đàn hồi).

Vì các mức dao động không suy biến ($g_i = 1$) nên tổng trạng thái dao động được viết dưới dạng :

$$Q_{dd}^{(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-h\nu\left(n+\frac{1}{2}\right)/kT} = e^{-\frac{h\nu}{2kT}}\left(1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + \ldots\right) \tag{54.36}$$

Nếu kí hiệu $x = h\nu/kT$ thì phần trong dấu ngoặc có thể viết :

$$Z = 1 + e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \ldots \tag{54.37}$$

Nhân 2 vế với e^{-x} ta được :

$$Ze^{-x} = e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + e^{-4x} \ldots \tag{54.38}$$

Trừ hai biểu thức trên cho nhau lần lượt theo số hạng, ta được

$$Z - Ze^{-x} = 1 \text{ hoặc } Z = (1 - e^{-x})^{-1} \tag{54.39}$$

Từ (54.36) và (54.39) ta nhận được :

$$Q_{dd}^{(1)} = e^{-h\nu/2kT}\ (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1} \tag{54.40}$$

Đại lượng $h\nu/2$ là năng lượng dao động thấp nhất ứng với $n = 0$ được gọi là năng lượng không. Nó thường được gộp vào năng lượng không của cả phân tử, và năng lượng dao động được tính từ mức $n = 0$ (xem hình 53.3b) trong trường hợp đó tổng trạng thái dao động được tính theo biểu thức :

$$Q_{dd}^{(1)} = (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1} \tag{54.41}$$

Nếu thoả mãn điều kiện $h\nu/kT \leq 1$ ta có thể sử dụng công thức gần đúng $e^{-y} \approx 1 - y$ đối với $y << 1$, để chuyển hệ thức trên sang một dạng đơn giản hơn :

$$Q_{dd}^{(1)} = \frac{1}{(1 - e^{-h\nu/kT})} \simeq \frac{1}{1 - 1 + h\nu/kT} = \frac{kT}{h\nu} \tag{54.42}$$

Các biểu thức trên đây áp dụng cho một bậc tự do dao động (phân tử hai nguyên tử).

Nếu phân tử gồm n nguyên tử, số bậc tự do dao động bằng $3n - x$ (x là tổng số bậc tự do tịnh tiến và quay). Trong trường hợp này, tổng trạng thái dao động của phân tử có thể tính gần đúng theo biểu thức :

$$Q_{dd}^{(3n-x)} = \prod_{i=1}^{3n-x} (1 - e^{-h\nu_i / kT})^{-1} \tag{54.43}$$

d) Tổng trạng thái electron. Tổng trạng thái electron được viết dưới dạng

$$Q_{el} = \sum_{i=0}^{\infty} g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} = g_0 e^{-\frac{E_0}{kT}} + g_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} + g_2 e^{-\frac{E_2}{kT}} + \ldots \tag{54.44}$$

Ở đây E_o là năng lượng electron ở trạng thái cơ bản, thường được quy ước bằng không, $E_o = 0$, do đó $e^{-E_o/kT} = 1$. E_1 là năng lượng của mức kích thích đầu tiên, thường có giá trị cỡ 4 – 5eV, trong lúc đó kT ở nhiệt độ phòng có giá trị cỡ $kT = 1{,}38.10^{-23}.300 = 4.10^{-21} J = \dfrac{4.10^{-21}}{1{,}6.10^{-19}} \simeq 3.10^{-2} eV$, nghĩa là $e^{-E_1/kT} \simeq e^{-100} << 1$. Vì vậy các số hạng thứ hai, thứ 3... trong (54.44) có thể bỏ qua, và ta có :

$$Q_{el} = g_o = 2j_o + 1 \tag{54.45}$$

Theo (53.2) $j_o = l + s$ là momen động lượng toàn phần của electron ở trạng thái cơ bản. Phần lớn các phân tử 2 nguyên tử có $g_o = 1$.

e) Tổng trạng thái hạt nhân. Với cách chứng minh tương tự như trên ta đi đến kết quả là tổng trạng thái hạt nhân bằng độ suy biến g_s của năng lượng hạt nhân ở trạng thái cơ bản, nghĩa là

$$Q_n = g_s \tag{54.46}$$

Đối với hạt nhân có spin s thì $g_s = 2s + 1$; Đối với phân tử hai nguyên tử dị hạch có spin tương ứng là s_1 và s_2 thì $g_s = (2s_1 + 1)(2s_2 + 1)$. Đối với phân tử hai nguyên tử đồng hạch thì việc tính g_s dựa theo các quy tắc sau đây. Nếu các hạt nhân có số khối lẻ thì :

$g_s = (2s+1)s$ đối với các giá trị J chẵn

và $g_s = (2s+1)(s+1)$ đối với các giá trị J lẻ.

Nếu các hạt nhân có số khối chẵn thì :

$g_s = (2s+1)s$ đối với các giá trị J lẻ.

và $g_s = (2s+1)(s+1)$ đối với các giá trị J chẵn.

Ở đây J là số lượng tử quay.

f) Tổng trạng thái phân tử. Theo hệ thức (54.17) tổng trạng thái Q của phân tử bằng tích của tổng trạng thái đối với các dạng chuyển động của phân tử. Nếu phân tử gồm n

nguyên tử thì số bậc tự do chung bằng $3n$, trong đó có 3 bậc tự do tịnh tiến, 2 bậc tự do quay nếu phân tử thẳng hoặc 3 bậc tự do quay nếu phân tử không thẳng (không kể các bậc tự do quay bên trong), còn lại $3n - 5$ (đối với phân tử thẳng) hoặc $3n - 6$ (đối với phân tử không thẳng) bậc tự do dao động. Các hệ thức sau đây được dùng để tính tổng trạng thái của phân tử không thẳng (54.47) và thẳng (54.48) trong pha khí :

$$Q = g_o \cdot g_s \frac{(2\pi mkT)^{3/2} Ve}{h^3 N} \cdot \frac{\pi^{1/2}(8\pi^2 kT)^{3/2}(I_A I_B I_C)^{1/2}}{\sigma h^3} \cdot \prod^{3n-6} (1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1} \quad (54.47)$$

$$Q = g_o \cdot g_s \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V.e}{h^3 N} \cdot \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \prod^{3n-6} (1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1} \quad (54.48)$$

Trong trường hợp có sự quay nội phân tử thì việc tính thêm 1 bậc tự do quay sẽ kèm theo việc giảm bớt 1 bậc tự do dao động.

Để có ý niệm về cấp đại lượng trong bảng dưới đây dẫn ra các giá trị của tổng trạng thái ở các nhiệt độ trung bình.

Bảng 54.1. **Các tổng trạng thái điển hình**

Chuyển động	Số bậc tự do	Công thức	Giá trị ở T ≈ 300K (hệ đơn vị SI)
Tịnh tiến	3	$\frac{(2\pi mkT)^{3/2} ev}{h^3}$	$10^{30} - 10^{32}$v
Quay (ph. tử thẳng)	2	$8\pi^2 IkT/\sigma h^2$	$10 - 10^2$
Quay (ph. tử không thẳng)	3	$\frac{\pi^{1/2}(8\pi^2 kT)^{3/2}(I_A I_B I_C)^{1/2}}{\sigma h^3}$	$10^2 - 10^3$
Dao động	1	$e^{-h\nu/2kT}(1 - e^{-h\nu/kT})^{-1}$	$10^{-2} - 10$
Electron	–	g_o	đơn vị
Hạt nhân	–	g_s	đơn vị

§55. TÍNH CÁC ĐẠI LƯỢNG NHIỆT ĐỘNG VÀ HẰNG SỐ CÂN BẰNG

Giá trị của một đại lượng nhiệt động là tổng của các phần đóng góp vào đại lượng đó của các chuyển động khác nhau trong phân tử, ví dụ đối với entropi có thể viết :

$$S = S_{tt} + S_q + S_{dd} + S_{el} + S_n$$

Để việc tính toán được thuận tiện, trong phần này thiết lập các hệ thức để tính phần đóng góp của chuyển động tịnh tiến, quay, dao động, v.v... vào các đại lượng nhiệt động.

Trong các tính toán, đặc biệt khi tính hằng số cân bằng, có thể bỏ qua phần đóng góp của spin hạt nhân (g_s) vào tổng trạng thái, vì spin hạt nhân thường không biến đổi trong các phản ứng hoá học nên các trọng lượng thống kê tương ứng sẽ bị giản ước (trừ phản ứng chuyển hoá ortho – para).

Trong các đại lượng nhiệt động, ta sẽ đặc biệt chú ý tới 3 đại lượng cơ bản là nhiệt dung C_p, entanpi thu gọn $(H-H_o)/T$ và thế đẳng áp thu gọn $\phi = -\dfrac{G^o - H_o}{T}$, vì từ các đại lượng này ta có thể tính ra các đại lượng khác, ví dụ entropi tiêu chuẩn có thể tính theo hệ thức :

$$S^o = \frac{H - H_o}{T} - \frac{G^o - H_o}{T} \tag{55.1}$$

1. Phần đóng góp của electron

Năng lượng và nhiệt dung. Vì $Q_{el} = g_o$ (hệ thức 54.45), và $(\partial \ln Q_{el})/\partial T = 0$, cho nên theo các hệ thức (54.4) và (54.6) ta có :

$$(\overline{U} - \overline{U}_o)_{el} = (\overline{H} - \overline{H}_o)_{el} = 0 \tag{55.2}$$

$$(\overline{C}_v)_{el} = (\overline{C}_p)_{el} = \left(\frac{\overline{H} - \overline{H}_o}{T}\right)_{el} = 0 \tag{55.3}$$

Như vậy khi phân tử ở trạng thái cơ bản thì trạng thái electron không ảnh hưởng đến năng lượng (tính từ mức không) hoặc nhiệt dung của phân tử.

Thế đẳng áp. Trạng thái electron ảnh hưởng đến thế đẳng áp G và thế đẳng áp thu gọn ϕ. Từ hệ thức (54.14) ta có :

$$\overline{\phi} = -\left(\frac{\overline{G}^o - \overline{H}_o}{T}\right)_{el} = R \ln Q_{el} = R \ln g_o \tag{55.4}$$

Entropi. Trạng thái electron cũng ảnh hưởng đến entropi. Từ hai hệ thức (54.8) hoặc (55.1) ta nhận được :

$$\overline{S}_{el} = R \ln g_o \tag{55.5}$$

Thành phần electron thường được ghép chung với thành phần tịnh tiến dưới đây.

2. Phần đóng góp của chuyển động tịnh tiến

Năng lượng và nhiệt dung tịnh tiến.

Ta có $$Q_{tt}^{(3)} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V.e}{h^3 N} \qquad \text{(Hệ thức 54.25)}$$

và $$\left(\frac{\partial \ln Q_{tt}^{(3)}}{\partial T}\right)_v = \frac{3}{2T} \tag{55.6}$$

Vì vậy theo các hệ thức (54.4) và (55.6) ta có :

$$(\overline{U}-\overline{U}_o)_{tt} = RT^2\left(\frac{\partial \ln Q_{tt}^{(3)}}{\partial T}\right)_v = \frac{3}{2}RT \tag{55.7}$$

$$(\overline{C}_v)_{tt} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \frac{3}{2}R \tag{55.8}$$

$$(\overline{H}-\overline{H}_o)_{tt} = \frac{5}{2}RT \tag{55.9}$$

$$(\overline{C}_p)_{tt} = \left(\frac{\overline{H}-\overline{H}_o}{T}\right)_{tt} = \frac{5}{2}R = 4{,}9680\ cal/mol.K \tag{55.10}$$

Entropi tịnh tiến. Từ các hệ thức (54.8) và (54.25) ta có :

$$(\overline{S})_{tt} = R\left\{\ln\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\frac{kT}{p}+\frac{5}{2}\right\}$$

Trong hệ đơn vị CGS P tính bằng $đin/cm^2$. Nếu biểu diễn áp suất bằng *atm* thì :

$$P(đin/cm^2) = P(atm).1{,}0132.10^6.$$

Nếu thay $m = M/N_o$ thì hệ thức trên có thể viết dưới dạng :

$$(\overline{S})_{tt} = \frac{3}{2}R\ln M+\frac{5}{2}R\ln T - R\ln P(atm)+R\left[\ln\left(\frac{2\pi k}{N_o h^2}\right)^{3/2}\frac{k}{1{,}0132.10^6}+\frac{5}{2}\right]$$

Số hạng cuối cùng là hằng số có giá trị bằng −2,3154, do đó ta có :

$$(\overline{S})_{tt} = \frac{3}{2}R\ln M+\frac{5}{2}R\ln T - R\ln P(atm) - 2{,}3154 \tag{55.11}$$

Trong hệ thức này R = 1,9872 *cal/K.mol*, M tính theo đơn vị cacbon, P – *atm*. Nếu đặt P = 1*atm* ta tính được entropi tiêu chuẩn :

$$\boxed{\begin{aligned}(\overline{S}^o)_{tt} &= \frac{3}{2}R\ln M+\frac{5}{2}R\ln T - 2{,}3154\ \text{cal/K.mol}\\ &= 6{,}8638\lg M + 11{,}4396\lg T - 2{,}3154\ cal/K.mol\end{aligned}} \tag{55.12}$$

Đây là phương trình Sackur – Tetrode nổi tiếng.

Thế đẳng áp thu gọn tịnh tiến. Nếu lấy $(\overline{S}^o)_{tt}$ (hệ thức (55.12) trừ đi $\left(\frac{\overline{H}-\overline{H}_o}{T}\right)_{tt}$ hệ thức (55.10) ta thu được :

$$\boxed{\begin{aligned}\overline{\phi}_{tt} &= \left(-\frac{\overline{G}^o-H_o}{T}\right)_{tt} = \frac{3}{2}R\ln M+\frac{5}{2}R\ln T - 7{,}2836\,cal/K.mol =\\ &= 6{,}8635\lg M + 11{,}4396\lg T - 7{,}2836 cal/K.mol\end{aligned}} \tag{55.13}$$

Hệ thức này cũng có thể thu được trực tiếp từ hệ thức (54.14). Ở đây, đối với chuyển động tịnh tiến thì số hạng

$$RTV\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T = RT\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} = RT \tag{55.14}$$

do đó ta có :

$$\bar{\phi}_{tt} = \left(-\frac{\bar{G}^o - \bar{H}_o}{T}\right)_{tt} = R\ln Q_{tt}^{(3)} - R = R\ln\frac{Q_{tt}^{(3)}}{e} \tag{55.15}$$

Thay giá trị $Q_{tt}^{(3)}$ từ hệ thức (54.25) và biến đổi giống như trường hợp tính entropi ở trên, ta sẽ nhận được biểu thức (55.13).

3. Phần đóng góp của chuyển động quay

Năng lượng và nhiệt dung quay. Đối với phân tử thẳng (2 bậc tự do quay) ta có :

$$Q_q = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \qquad \text{(hệ thức 54.31)}$$

và :

$$\left(\frac{\partial \ln Q_q}{\partial T}\right) = \frac{1}{T} \tag{55.16}$$

Vì vậy theo các hệ thức (54.4) và (55.16) ta có :

$$(\bar{U} - \bar{U}_o)_q = (\bar{H} - \bar{H}_o)_q = RT \tag{55.17}$$

$$(\bar{C}_v)_q = (\bar{C}_p)_q = \left(\frac{\bar{H} - \bar{H}_o}{T}\right)_q = R = 1{,}9872\ cal/mol.K \tag{55.18}$$

Entropi quay. Theo hệ thức (54.9) ta có :

$$\bar{S}_q = R\ln Q_q + RT\left(\frac{\partial \ln Q_q}{\partial T}\right)_v \tag{55.19}$$

Thay giá trị của Q_q và $(\partial \ln Q_q / \partial T)_v$, và lưu ý rằng trong hệ đơn vị CGS

$$\frac{8\pi^2 Ik}{h^2} = \frac{I.10^{40}}{40{,}27} \tag{55.20}$$

ta có :

$$\boxed{\bar{S}_q = 4{,}5758\left[\lg T + \lg(I.10^{40}) - \lg\sigma\right] - 5{,}3568} \tag{55.21}$$

Thế đẳng áp thu gọn quay. Theo hệ thức (54.14) và lưu ý rằng Q_q không phụ thuộc thể tích, ta có :

$$\bar{\phi}_q = \left(-\frac{\bar{G}_o - \bar{H}_o}{T}\right)_q = R\ln Q_q \tag{55.22}$$

Thay giá trị của Q_q và biến đổi giống như trên ta có :

$$\bar{\phi}_q = \left(-\frac{\overline{G}^o - \overline{H}_o}{T}\right)_q = 4,5758\left[\lg T + \lg(I.10^{40}) - \lg\sigma\right] - 7,3441 \qquad (55.23)$$

4. Phần đóng góp của chuyển động dao động

Năng lượng và nhiệt dung dao động. Để tiện lợi cho việc tính toán ta kí hiệu :

$$x = \frac{h\nu}{kT} = \frac{h\omega c}{kT} = \frac{\theta}{T} \qquad (55.24)$$

Ở đây θ có thứ nguyên của nhiệt độ được gọi là nhiệt độ dao động đặc trưng. Theo hệ thức (54.41) ta có :

$$Q_{dd} = (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1} = (1 - e^{-x})^{-1},$$

từ đó :

$$\frac{\partial \ln Q_{dd}}{\partial T} = \frac{h\nu / kT^2}{e^{h\nu/kT} - 1} \qquad (55.25)$$

Kết hợp hai hệ thức (54.4) và (55.25) ta có :

$$(\overline{U} - \overline{U}_o)_{dd} = (\overline{H} - \overline{H}_o)_{dd} = \frac{RT^2 h\nu / kT^2}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{RTx}{e^x - 1} \qquad (55.26)$$

$$(\overline{C}_v)_{dd} = (\overline{C}_p)_{dd} = \frac{\partial \overline{U}}{\partial T} = R\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} = \frac{Rx^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \qquad (55.27)$$

$$\left(\frac{\overline{U} - \overline{U}_o}{T}\right)_{dd} = \left(\frac{\overline{H} - \overline{H}_o}{T}\right)_{dd} = \frac{Rx}{e^x - 1} \qquad (55.28)$$

Thế đẳng áp thu gọn dao động. Theo (54.14) và lưu ý rằng Q_{dd} không phụ thuộc thể tích ta có :

$$\bar{\phi}_{dd} = \left(-\frac{\overline{G}^o - \overline{H}_o}{T}\right)_{dd} = R \ln Q_{dd} = -R\ln(1 - e^{-x}) \qquad (55.29)$$

Entropi dao động. Theo (55.1) ta có :

$$\overline{S}_{dd} = -R\ln(1 - e^{-x}) + Rx(e^x - 1)^{-1} \qquad (55.30)$$

Ta thấy rằng các đại lượng nhiệt động trên đây đều phụ thuộc x.

Để cho việc tính toán được nhanh chóng, ở phụ lục 4 ở cuối sách đưa ra bảng số các hàm Einstein ứng với các giá trị $x = \theta/T = \frac{h\nu}{kT}$ khác nhau.

5. Một số ví dụ

Việc sử dụng các hệ thức trên đây để tính toán các đại lượng nhiệt động đối với khí lí tưởng đơn và đa nguyên tử được minh họa bằng các ví dụ dưới đây.

Ví dụ 1. Tính entropi tiêu chuẩn ở 25°C đối với 1*mol* khí đơn nguyên tử magiê.

Giải. Các đại lượng nhiệt động của khí đơn nguyên tử chỉ bao gồm phần đóng góp của thành phần electron và thành phần tịnh tiến. Vì vậy cộng 2 hệ thức (55.5) và (55.12) ta có :

$$\overline{S}^o = R\ln g_o + \frac{3}{2}R\ln M + \frac{5}{2}R\ln T - 2{,}315$$

Thay $g_o = 1$, $M = 24{,}32g$, $T = 298{,}15K$ tính được :

$$\overline{S}^o_{298} = 35{,}503 cal/K.mol$$

Ví dụ 2. Tính entanpi thu gọn, thế đẳng áp thu gọn và entropi tiêu chuẩn của khí đơn nguyên tử Cl^{35} ở 25°C và 1 *atm*. Bỏ qua phần đóng góp của electron.

Giải. Ở đây chỉ có phần đóng góp của thành phần tịnh tiến, do đó áp dụng các hệ thức (55.1) (55.10) và (55.13) ta có :

$$\left(\frac{\overline{H} - \overline{H}_o}{T}\right)_{tt} = 4{,}968\ cal/mol.K$$

$$\left(\frac{\overline{G}^o - \overline{H}_o}{T}\right)_{tt} = 6{,}8635\lg 34{,}98 + 11{,}4396\lg 298{,}16 - 7{,}2836 = 31{,}6\ calmol.K.$$

$$(\overline{S}^o_{298})_{tt} = 4{,}968 + 31{,}6 = 36{,}5\ cal/mol.K$$

Ví dụ 3. Tính nhiệt dung *mol* C_p, entanpi thu gọn, thế đẳng áp thu gọn và entropi của 1 *mol* khí lưỡng nguyên tử Cl_2 ở 25°C và 1 *atm*. Khoảng cách cân bằng giữa 2 nguyên tử 1,988 Å, khối lượng nguyên tử CL = 34,98g và tần số dao động cơ bản $\omega = 564{,}9cm^{-1}$

Giải. Đối với phân tử lưỡng nguyên tử phần đóng góp của electron bằng không ($g_o = 1$) do đó còn lại phần đóng góp của 3 thành phần tịnh tiến, quay và dao động.

a) Thành phần tịnh tiến.

$$(\overline{C}_p)_{tt} = \left(\frac{\overline{H} - \overline{H}_o}{T}\right)_{tt} = 4{,}9680 cal/mol.K$$

$$-\left(\frac{\overline{G}^o - \overline{H}_o}{T}\right)_{tt} = 6{,}8635\lg(2.34{,}98) + 11{,}4396\lg 298{,}15 - 7{,}2836 = 33{,}7\ calK.mol.$$

b) Thành phần quay.

$$I = \mu r^2 = \frac{17{,}49(1{,}988.10^{-8})^2}{6{,}023.10^{23}} = 114{,}6.10^{-40}\ g.cm^2$$

$$(\overline{C}_p)_q = \left(\frac{\overline{H} - \overline{H}_o}{T}\right)_q = 1{,}9872\ cal/mol.K$$

$$-\left(\frac{\overline{G}^o - \overline{H}_o}{T}\right)_q = 4{,}5758\ [\lg 298{,}15 + \lg 114{,}6 - \lg 2] - 7{,}3441 = 12{,}03\ cal/mol.K$$

c) Thành phần dao động. Ta có :

$$\frac{\theta}{T} = x = \frac{h\nu}{kT} = \frac{h\omega c}{kT} = \frac{6,62.10^{-27}.564,9.3.10^{10}}{1,38.10^{-16}.298,15} = 2,74$$

Theo bảng số các hàm Einstein (phụ lục 4) ta có :

$$(\overline{C})_{dd} = \frac{1,9872x^2e^x}{(e^x-1)^2} = 1,10 cal/mol.K$$

$$\left(\frac{\overline{H}-\overline{H}_o}{T}\right)_{dd} = \frac{1,9872x}{e^x-1} = 0,376 cal/mol.K$$

$$-\left(\frac{\overline{G}-\overline{H}_o}{T}\right)_{dd} = -1,9872\ln(1-e^{-x}) = 0,1327 cal/mol.K$$

d) Các hàm nhiệt động toàn phần :

$$\overline{C}_P = 4,9680 + 1,9872 + 1,10 = 8,04\ cal/mol.K$$

$$\left(\frac{\overline{H}-\overline{H}_o}{T}\right) = 4,9680 + 1,9872 + 0,376 = 7,331\ cal/mol.K$$

$$\left(-\frac{\overline{G}^o-\overline{H}_o}{T}\right) = 33,7 + 12,03 + 0,1327 = 45,86\ cal/mol.K$$

$$\overline{S}^o_{298} = \frac{\overline{H}-\overline{H}_o}{T} - \frac{\overline{G}^o-\overline{H}_o}{T} = 7,331 + 45,86 = 53,191\ cal/mol.K$$

Ví dụ 4. Tính thế đẳng áp thu gọn của $1mol$ khí NH_3 ở $T = 1000K$ cho biết các hằng số quay $B_1 = B_2 = 9,944$, $B_3 = 6,196$ và các tần số dao động ω (cm^{-1}) : 3340 (1), 950 (1), 3440 (2), 1630 (2) (số trong dấu ngoặc chỉ độ suy biến của tần số), $M_{NH_3} = 17,032$.

Giải.

a) Thành phần dao động. Nhiệt độ dao động đặc trưng là đại lượng θ_{dd} liên hệ với số sóng ω bởi hệ thức :

$$\theta_{dd} = \frac{h\nu}{k} = \frac{hc\omega}{k} = 1,439\omega \qquad (55.31)$$

Vì vậy các θ_{dd} ứng với các số sóng đã cho là : 4800 (1), 1370 (1) 4950 (2), 2340 (2). Theo dạng hệ thức (55.29), đối với phân tử đa nguyên tử NH_3 ta có :

$$\overline{\Phi}_{dd} = -R[\ln(1-e^{-4800/T}) + \ln(1-e^{-1370/T}) +$$
$$+ 2\ln(1-e^{-4950/T}) + 2\ln(1-e^{-2340/T})] = 1,030\ cal/mol.K$$

b) Thành phần quay. Nếu định nghĩa nhiệt độ quay đặc trưng là đại lượng :

$$\theta_q = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik} = \frac{40,27}{I.10^{40}}$$ (xem hệ thức (55.20))

thì tổng trạng thái quay của phân tử đa nguyên tử (hệ thức (54.32)) có thể viết dưới dạng :

$$Q_q = \frac{\pi^{1/2} T^{3/2}}{\sigma(\theta_1\theta_2\theta_3)^{1/2}} \tag{55.32}$$

Từ đó, theo hệ thức (55.22) ta có :

$$\bar{\phi}_q = R\ln Q_q = \frac{3}{2} R\ln T - \frac{1}{2} R\ln(\theta_1\theta_2\theta_3) - R\ln\sigma + \frac{1}{2} R\ln\pi$$

Giữa hằng số quay B_i và nhiệt độ đặc trưng cho sự quay θ_i có hệ thức :

$$B_i = \frac{h}{8\pi^2 I_i c} \tag{55.33}$$

$$\theta_i = \frac{hc}{k} B_i = 1,439 B_i \ (i = 1, 2, 3) \tag{55.34}$$

Vì vậy đối với phân tử NH_3 (con quay đối xứng) ta có : $\sigma = 3$;

$\theta_1 = \theta_2 = 1,439.9,944 = 14,307$; $\theta_3 = 1,439.6,196 = 8,195$. Ta có

$\bar{\phi}_q = 4,5757\ [1,5\lg T - \lg 14,307 - 0,5\lg 8,915 - \lg 3] + 1,1375 = 12,077\ cal/mol.K$

c) Thành phần tịnh tiến. Theo hệ thức (55.13) ta có :

$$\bar{\phi}_{tt} = 6,8635\lg 17,032 + 11,4396\lg T - 7,2836 = 35,483\ cal/mol.K$$

Thế đẳng áp thu gọn toàn phần của $1 mol$ NH_3 là :

$$\bar{\phi} = \left(-\frac{\bar{G}^o - \bar{H}^o}{T} \right) = 35,483 + 12,077 + 1,030 = 48,590\ cal/mol.K$$

6. Tính hằng số cân bằng

Giả thiết ta có phản ứng :

$$\alpha A + bB \rightleftharpoons \mathrm{IL} \tag{55.35}$$

điều kiện cân bằng là :

$$\Sigma \nu_i \mu_i = a\mu_A + b\mu_B - l\mu_L = 0 \tag{55.36}$$

trong đó μ_i là hoá thế của cấu tử i có thể biểu diễn qua tổng trạng thái như sau. Để tiện lợi, ta viết tổng trạng thái phân tử Q_i dưới dạng :

$$Q_i = g_o . g_s . Q_{dd} . Q_q \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^3} \right)^{3/2} . \frac{V.e}{N_i} = q_i \frac{V.e}{N_i}$$

hoặc :

$$q_i = Q_i \frac{N_i}{V.e} = \frac{Q_i C_i}{e} \tag{55.37}$$

(C_i là nồng độ, tức số phân tử i trong 1 đơn vị thể tích).

Trong trường hợp đó tổng trạng thái lớn của hỗn hợp cân bằng khí lí tưởng sẽ là :

$$Z = Q_i^{N_i} Q_j^{N_j} = \left(\frac{q_i V.e}{N_i}\right)^{N_i} \left(\frac{q_j V.e}{N_j}\right)^{N_j} \ldots \tag{55.38}$$

trong đó N_i, N_j là số phân tử các loại khác nhau trong hỗn hợp. Năng lượng tự do Helmholtz của hệ sẽ là :

$$F = U_o - KT\ln Z = \sum_i N_i \varepsilon_{oi} - kT \ln Z.$$

$$= \sum_i N_i \varepsilon_{oi} - kT \sum_i (N_i \ln q_i V + N_i - N_i \ln N_i) \tag{55.39}$$

Theo định nghĩa, hoá thế của phân tử loại i là :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_{j\neq i}} = \varepsilon_{oi} - kT \ln\left(\frac{q_i V}{N_i}\right) = \varepsilon_{oi} - kT \ln\left(\frac{q_i}{C_i}\right) \tag{55.40}$$

Từ điều kiện cân bằng (55.36) ta có :

$$a\varepsilon_{oA} - kT \ln\left(\frac{q_A}{C_A}\right)^a + b\varepsilon_{oB} - kT \ln\left(\frac{q_B}{C_B}\right)^b - l\varepsilon_{ol} + kT \ln\left(\frac{q_L}{C_L}\right)^l = 0$$

Từ đó rút ra :

$$K_c = \frac{C_L^l}{C_A^a C_B^b} = \frac{q_L^l}{q_A^a q_B^b} . e^{-\Delta\varepsilon_o / kT} \tag{55.41}$$

trong đó $\Delta\varepsilon_o = l\varepsilon_{oL} - a\varepsilon_{oA} - b\varepsilon_{oB}$ là hiệu các mức năng lượng không của trạng thái đầu và cuối, $\Delta\varepsilon_o$ là hiệu ứng nhiệt của phản ứng ở $T = OK$.

Nếu biểu diễn nồng độ C_i qua áp suất riêng p_i ta có :

$$p_i = N_i kT / V = C_i kT \tag{55.42}$$

Vì vậy hoá thế trong biểu thức (55.40) có dạng :

$$\mu_i = \varepsilon_{oi} - kT \ln \frac{q_i}{p_i} kT \tag{55.43}$$

trong trường hợp này, theo cách tương tự như trên ta có thể rút ra :

$$K_p = \frac{p_L^l}{p_A^a . p_B^b} = \frac{q_L^l}{q_A^a q_B^b} (kT)^{l-a-b} . e^{-\Delta\varepsilon_o / kT} \tag{55.44}$$

Từ các hệ thức (55.41) và (55.44) ta có nhận xét rằng hằng số cân bằng viết qua tổng trạng thái cũng có dạng giống như viết qua nồng độ hoặc áp suất, chỉ khác là có thêm thừa số exp $(-\Delta\varepsilon_o/kT)$ tính cho 1 phân tử hoặc exp $(-\Delta E_o/RT)$ tính cho $1 mol$. Có thể nhận xét thêm rằng khác với tổng trạng thái Q là đại lượng vô thứ nguyên, đại lượng q được định nghĩa theo (55.37) cũng được gọi là tổng trạng thái nhưng có thứ nguyên nồng độ.

Ngoài ra, hằng số cân bằng có thể tính trực tiếp từ thế đẳng áp thu gọn

$$\phi = -\frac{G^o - H_o}{T}$$

Trong các tài liệu của Mĩ, thế đẳng áp thu gọn được định nghĩa không qua H_o như trên, mà qua H_{298}, nghĩa là :

$$\phi' = -\frac{G^o - H_{298}}{T} \tag{55.45}$$

Mối liên hệ giữa ϕ và ϕ' như sau :

$$\phi' = \phi + \frac{H_{298} - H_o}{T} \tag{55.46}$$

Các giá trị ϕ hoặc ϕ' của các chất khác nhau được cho trong các bảng tra cứu, và được sử dụng rộng rãi để tính biến thiên thế đẳng áp ΔG^o hoặc hằng số cân bằng K_p của các phản ứng theo hệ thức :

$$\Delta\phi - \frac{\Delta H_o}{T} = \Delta\phi' - \frac{\Delta H_{298}}{T} = -\frac{\Delta G^o}{T} = R\ln K_p \tag{55.47}$$

Như vậy để tính hằng số cân bằng K_p cần biết giá trị ϕ hoặc ϕ' của các chất đầu và sản phẩm phản ứng, đồng thời biết hiệu ứng nhiệt ở OK hoặc 25°C.

So sánh 2 hệ thức (55.45) và (55.1) ta có thể nhận thấy rằng ϕ' có giá trị bằng entropi tiêu chuẩn S_{298} của các chất ở $298K$.

Ví dụ 5. Xác định hằng số cân bằng ở 25°C của phản ứng trao đổi đồng vị

$$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD.$$

Cho biết số sóng $\omega_{HD} = 3770cm^{-1}$, độ dài và năng lượng liên kết của các phân tử H_2, D_2, HD được xem bằng nhau.

Giải. Ở đây số mol trong phản ứng không thay đổi nên $K_c = K_p = K$. Áp dụng hệ thức (55.41) và lưu ý đến giá trị của q_i theo hệ thức (55.37) ta có :

$$q_i = \frac{(2\pi m_i kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma_i h^2}(1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1}$$

$$K = e^{-\Delta\varepsilon_o/kT}\left(\frac{m_{HD}^2}{m_{H_2} m_{D_2}}\right)^{3/2} \cdot \frac{I_{HD}^2}{I_{H_2} I_{D_2}} \cdot \frac{\sigma_{H_2}.\sigma_{D_2}}{\sigma_{HD}^2} \times \frac{(1 - e^{-h\nu_{H_2}/kT}).(1 - e^{-h\nu_{D_2}/kT})}{(1 - e^{-h\nu_{HD}/kT})^2}$$

Vì đối với phân tử HD thì

$$\frac{h\nu}{kT} = \frac{hc\omega}{kT} = \frac{1,439\omega}{T} = \frac{1,439.3770}{298} \gg 1,$$

và đối với H_2 và D_2 cũng vậy, cho nên các tổng trạng thái dao động tương ứng đều ≈ 1, do đó ta có thể bỏ qua thừa số cuối cùng trong biểu thức của K.

Các thừa số còn lại tính như sau :

$$\frac{\sigma_{H_2}\sigma_{D_2}}{\sigma_{HD}^2} = \frac{2.2}{1} = 4.$$

$$I = \mu r^2 \; ; \; \mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

$$\mu_{H_2} = \frac{m_H}{2} \; ; \; \mu_{D_2} = \frac{m_D}{2} = m_H \; ; \mu_{HD} = \frac{m_H m_D}{m_H + m_D} = \frac{2}{3} m_H \; ;$$

vì r như nhau nên :

$$\frac{I_{HD}^2}{I_{H_2} I_{D_2}} = \frac{\mu_{HD}^2}{\mu_{H_2}\mu_{D_2}} = \frac{8}{9} ; \; \frac{m_{HD}^2}{m_{H_2} m_{D_2}} = \frac{9}{8}$$

$$\Delta\varepsilon_o = 2\varepsilon_{o_{HD}} - \varepsilon_{o_{H_2}} - \varepsilon_{o_{D_2}} = \frac{h}{2}(2\nu_{HD} - \nu_{H_2} - \nu_{D_2})$$

Vì hằng số lực giống nhau, nên theo hệ thức (54.37) ta có $\nu_1 / \nu_2 = (\mu_2 / \mu_1)^{1/2}$, vì vậy :

$$\frac{\nu_{H_2}}{\nu_{HD}} = \left(\frac{\mu_{HD}}{\mu_{H_2}}\right)^{1/2} = \left(\frac{4}{3}\right)^{1/2} ; \; \frac{\nu_{D_2}}{\nu_{HD}} = \left(\frac{\mu_{HD}}{\mu_{D_2}}\right)^{1/2} = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2}$$

$$\frac{\Delta\varepsilon_o}{k} = \frac{hc}{2k} \omega_{HD} \left\{2 - \left(\frac{4}{3}\right)^{1/2} - \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2}\right\} = \frac{1,439.3770}{2}\left(2 - \frac{2+1,414}{1,732}\right) = 78.$$

$$K = e^{-78/T}\left(\frac{9}{8}\right)^{3/2} . \frac{8}{9} . 4 = 4,24 . e^{-78/T}$$

Thay $T = 298,15K$ ta được $K = 3,34$.

Ví dụ 6. Tính hằng số cân bằng ở T = 1000K và $P = 1atm$ của phản ứng :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

Các hằng số phân tử cho ở bảng sau đây :

	NH_3	N_2	H_2
Khối lượng phân tử	17,032	28,016	2,016
Hằng số quay B, cm^{-1}	9,944	1,998	$\theta_q = 85,4K$
	9,944		
	6,196		
Số đối xứng σ	3	2	2
Số sóng ω, cm^{-1} (độ suy biến)	3340 (1)	2360	4400
	950(1)		
	3440(2)		
	1630 (2)		
Năng lượng phân ly thành nguyên tử D_o, *Kcal/mol*	276,81	225,07	103,26

Giải. Theo hệ thức (55.47) ta có :

$$R\ln K_p = \Delta\phi - \frac{\Delta H_o}{T}$$

trong đó : $\Delta\phi = 2\phi_{NH_3} - \phi_{N_2} - 3\phi_{H_2}$

Đại lượng ΔH_o tính từ năng lượng phân li phân tử D_o :

$$\Delta H_o = 225,07 + 3\times 103,26 - 2\times 276,81 = -18,77 Kcal$$

Để tính $\Delta\phi$ có thể sử dụng giá trị $\phi_{NH_3} = 48,59$ đã tính được trong ví dụ 4, còn lại phải tính ϕ_{N_2} và ϕ_{H_2}.

Trước hết tính thành phần dao động.

$$\theta_{dd(N_2)} = \frac{hc\omega}{k} = 1,439.2360 = 3400K.$$

$$\theta_{dd(H_2)} = 1,439\times 4400 = 6330K.$$

$$\phi_{dd(N_2+3H_2)} = -R\ln(1-e^{-3400/T}) - 3R\ln(1-e^{-6330/T}) =$$

$$= 0,068 + 3\times 0,004 = 0,080\ cal/K.mol \qquad (a)$$

Bây giờ tính thành phần quay

$$\theta_{q(N_2)} = \frac{hc}{k}B = 1,439.1,998 = 2,875$$

$$\theta_{q(H_2)} = 85,4$$

$$\phi_{q(N_2)} = R(\ln T - \ln\sigma - \ln\theta_q) = 4,5757\ (\lg T - \lg 2 - \lg 2,875) \qquad (b)$$

$$3\phi_{q(H_2)} = 3 - 4,5757\ (\lg T - \lg 2 - \lg 85,4) \qquad (c)$$

Cuối cùng là thành phần tịnh tiến :

$$\phi_{tt(N_2)} = \frac{3}{2}R\ln M_{N_2} + \frac{5}{2}R\ln T - 7,2836$$

$$= 4,5757\ (1,5\lg 28,016 + 2,5\lg T) - 7,2836 \qquad (d)$$

$$3\phi_{tt(H_2)} = 3\{4,5757(1,5\lg 2,016 + 2,5\lg T) - 7,2836\} \qquad (e)$$

Cộng 5 phương trình (a) – (e) lại, ta được thế đẳng áp thu gọn của 1*mol* nitơ và 3*mol* hiđro.

$$\phi_{(N_2+3H_2)} = 4,5757[1,5\lg 28,016 + 4,5\lg 2,016 + 14\lg T -$$

$$- 4\lg 2 - \lg 2,875.3\lg 85,4] - 29,05 = 145,15\ cal/mol.K$$

Như vậy :

$$\Delta\phi = 2\times 48,59 - 145,15 = -47,97\ cal/mol.K$$

$$R\ln K_p = -47,97 + \frac{18770}{1000} = -29,20$$

$$\lg K_p = -\frac{29,20}{4,5757} = -6,391$$

$$K_p = 4,06.10^{-7} atm^{-2}.$$

Ngoài việc tính toán các đại lượng nhiệt động và hằng số cân bằng trình bày trên đây, nhiệt động học thống kê còn có nhiều ứng dụng khác : tính thế năng và tương tác phân tử, tính các hàm nhiệt động của khí thực, tính hệ số trong phương trình trạng thái virien, lí thuyết nhiệt dung, lí thuyết chất rắn, chất lỏng và dung dịch v.v... Sau đây ta chỉ khảo sát hai vấn đề : lí thuyết nhiệt dung và lí thuyết chất rắn.

§56. LÍ THUYẾT NHIỆT DUNG

Ở chương II, §6 ta đã trình bày một số khái niệm về nhiệt dung, đã định nghĩa nhiệt dung đẳng áp C_p và nhiệt dung đẳng tích C_v, đã chứng minh hệ thức $C_p - C_v = R$ đối với khí lí tưởng và đã đưa ra các phương trình thực nghiệm biểu diễn sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ. Ở đây sẽ trình bày lí thuyết nhiệt dung đối với chất khí và chất rắn, còn lí thuyết nhiệt dung chất ỏng vì chưa hoàn thiện, do sự chưa hoàn thiện của lí thuyết chất lỏng nói chung nên sẽ không nói đến.

1. Nhiệt dung chất khí

Nhiệt dung của một khí bao gồm phần đóng góp của các dạng năng lượng electron, tịnh tiến, quay và dao động :

$$\overline{C}_v = \overline{C}_{el} + \overline{C}_{tt} + \overline{C}_q + \overline{C}_{dd} \qquad (56.1)$$

Ở nhiệt độ không quá cao phân tử nằm ở trạng thái electron cơ bản, do đó theo (55.3) $\overline{C}_{el} = 0$. Theo (55.8) sự chuyển động tịnh tiến theo 3 bậc tự do cho $\overline{C}_{tt}$ = 3R/2. Theo (55.18) sự quay theo 2 bậc tự do đối với phân tử thẳng cho $\overline{C}_q$ = 2R/2, đối với phân tử không thẳng có 3 bậc tự do quay thì $\overline{C}_q$ = 3R/2. Theo (55.27) mỗi bậc tự do dao động cho $\overline{C}_{dd} = Rx^2e^x(e^x - 1)^{-2}$, trong đó $x = \theta/T$.

Như vậy trong trường hợp tổng quát đối với phân tử gồm n nguyên tử có 3 bậc tự do tịnh tiến, r bậc tự do quay (r = 2 đối với phân tử thẳng, r = 3 đối với phân tử không thẳng) và $3n - (3 + r)$ bậc tự do dao động, theo (56.1) ta có :

$$\overline{C}_v = 3\frac{R}{2} + r\frac{R}{2} + \sum_{(3n-3-r)} \frac{Rx^2e^x}{(e^x - 1)^2} \qquad (56.2)$$

Hệ thức (56.2) cho phép giải thích sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ trong các trường hợp khác nhau.

Đối với *khí đơn nguyên tử*, ví dụ Ar, He, Hg v.v... nhiệt dung chỉ bao gồm thành phần tịnh tiến nên không phụ thuộc nhiệt độ.

$$\overline{C}_v = \overline{C}_{tt} = 3\frac{R}{2} = 2{,}98\ cal/mol.K \tag{56.3}$$

Đối với *khí lưỡng nguyên tử*, ngoài thành phần tịnh tiến ($3R/2$) và thành phần quay ($2R/2$) còn có thành phần dao động được tính theo hệ thức (55.27)

$$\overline{C}_{dd} = R\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T}-1)^2} = \frac{Rx^2e^x}{(e^x-1)^2} \tag{55.27}$$

Ở nhiệt độ thấp, khi $T \to 0$, $x = \theta/T \to \infty$, do đó :

$$(\overline{C}_{dd})_{T\to 0} = Rx^2e^{-x} = 0, \tag{56.4}$$

và :

$$\overline{C}_v = 3\frac{R}{2} + 2\frac{R}{2} = 4{,}97 cal/mol.K \tag{56.5}$$

Ở nhiệt độ cao, khi $T \to \infty$, $x = \theta/T \to 0$, nếu lưu ý $e^x = 1 + x$ thì từ (55.27) ta sẽ có :

$$(\overline{C}_{dd})_{T\to\infty} = R \tag{56.6}$$

do đó :

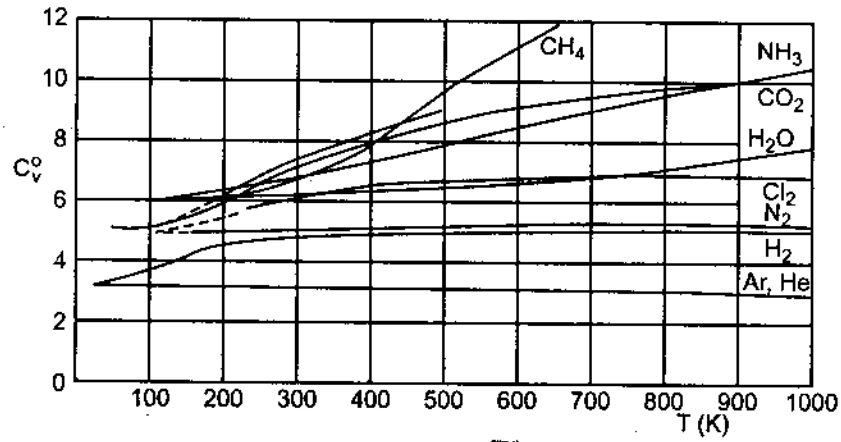
$$\overline{C}_v = 3\frac{R}{2} + 2\frac{R}{2} + R = 6{,}96 cal/mol.K \tag{56.7}$$

Như vậy đối với phân tử lưỡng nguyên tử nhiệt dung phân tử có thể nhận các giá trị từ 4,97 đến 6,96 *cal/mol.K*, tuỳ thuộc vào nhiệt độ và sự dễ dàng của việc kích thích các mức dao động (xem bảng 56.1 và hình 56.1).

Cơ học cổ điển đã không giải thích được vì sao đối với nhiều khí lưỡng nguyên tử, ví dụ H_2, O_2, N_2, CO, HCl ở nhiệt độ phòng $C_v \approx 5$, nghĩa là không có phần đóng góp của bậc tự do dao động. Theo cơ học cổ điển, phần đóng góp vào nội năng của 1 bậc tự do dao động là RT và do đó phần đóng góp vào nhiệt dung là R tính cho 1*mol* (xem hệ thức 51.60). Dựa vào các hệ thức (56.4) và (56.6) ta dễ dàng giải thích được sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ như sau. Để đưa phân tử lên trạng thái kích thích về dao động cần chuyển cho nó một năng lượng nhất định. Ở nhiệt độ thấp năng lượng đó không đủ để kích thích phân tử. Ở nhiệt độ cao, khi phân tử bắt đầu bị kích thích thì nhiệt độ càng cao phần đóng góp của thành phần dao động vào nhiệt dung càng lớn. Phân tử càng phức tạp thì phần đóng góp của các dao động vào nhiệt dung càng lớn và sự phụ thuộc của nhiệt dung vào nhiệt độ càng mạnh như có thể thấy từ hình 56.1.

Bảng 56.1. **Nhiệt dung của một số khí ở 293,1K** (cal/mol.K)

Khí	$\overline{C}_p$	$\overline{C}_v$	$\gamma = \overline{C}_p / \overline{C}_v$	Khí	$\overline{C}_p$	$\overline{C}_v$	$\gamma = \overline{C}_p / \overline{C}_v$
He	4,97	2,98	1,666	CO_2	8,83	6,80	1,299
Ar	4,97	2,98	1,666	H_2O	7,67	6,47	1,34
Hg	5,0	3,0	1,67	H_2S	8,3	6,2	1,34
H_2	6,845	4,86	1,408	N_2O	9,08	7,03	1,292
N_2	6,960	4,965	1,402	SO_2	9,65	7,50	1,29
O_2	7,025	5,03	1,396	NH_3	8,80	6,65	1,315
Cl_2	8,10	6,00	1,35	CH_4	8,50	6,50	1,31
HCl	7,04	5,00	1,41	C_2H_2	10,45	8,20	1,25
CO	6,97	4,98	1,40	C_2H_4	10,25	8,20	1,26
NO	7,10	5,10	1,39	C_2H_6	12,35	10,30	1,20



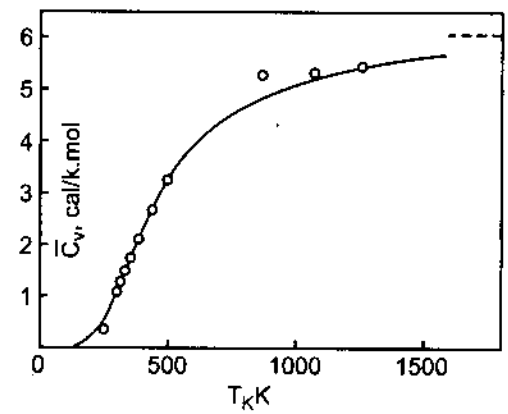
Hình 56.1. Sự nhiệt phụ thuộc nhiệt dung $\overline{C}_v^o$ của một số khí vào nhiệt độ.

2. Nhiệt dung chất rắn

Các kết quả xác định bằng thực nghiệm nhiệt dung của các chất rắn cho thấy ở nhiệt độ cao nhiệt dung nguyên tử gam của các đơn chất rắn có giá trị $\overline{C}_v \approx 6$ *cal/ng.t.g.K* (định luật Dulong Petit) còn ở nhiệt độ thấp thì $\overline{C}_v \to 0$ khi $T \to 0$. Để minh hoạ, trên hình 56.2 trình bày sự phụ thuộc nhiệt dung của kim cương vào nhiệt độ.

Sự phụ thuộc này có thể giải thích dựa vào lí thuyết lượng tử về nhiệt dung của Einstein và của Debye (Đơbai)

a) Thuyết nhiệt dung của Einstein (1904). Einstein cho rằng một chất rắn gồm N nguyên tử tương ứng với 3N bậc tự do dao động và giả thiết rằng tất cả các dao động đó đều có chung một tần số ν_0.



Hình 56.2. Sự phụ thuộc nhiệt dung của kim cương vào nhiệt độ o - giá trị thực nghiệm - hàm Einstein - - - giá trị giới hạn theo định luật Dulong Petit.

Vì phần đóng góp của một dao động (tính cho 1 *mol*) vào nhiệt dung được biểu diễn bởi hệ thức (55.27), do đó đối với 1 nguyên tử gam chất rắn ta có :

$$\overline{C}_v = 3R \frac{(\theta_E/T)^2 e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T}-1)^2} \tag{56.8}$$

trong đó θ_E được gọi là nhiệt độ Einstein đặc trưng.

$$\theta_E = \frac{h\nu_o}{k}, \text{ độ.} \tag{56.9}$$

Công thức (56.9) được gọi là hàm Einstein, giá trị của nó tính cho 1 bậc tự do ứng với các giá trị nhiệt độ đặc trưng khác nhau được dẫn ra ở phụ lục 4 ở cuối sách.

Như đã phân tích ở trên, khi $T \to \infty$ (hệ thức (56.6)) và khi $T \to 0$ (hệ thức (56.4)) ta có :

$$(\overline{C}_v)_{T\to\infty} = 3R \approx 6 cal/K.\,\text{mol} \tag{56.10}$$

và :

$$(\overline{C}_v)_{T\to 0} = 0 \tag{56.11}$$

Đối chiếu với hình 56.2 ta thấy lí thuyết Einstein cho kết quả phù hợp tốt với các giá trị giới hạn của nhiệt dung nhưng không hoàn toàn phù hợp với các giá trị trung gian, nhất là ở các nhiệt độ rất thấp.

Nguyên nhân của sự không phù hợp là Einstein cho rằng các dao động trong chất rắn là độc lập đối với nhau (cùng một tần số ν_o). Debye đã hoàn thiện lí thuyết Einstein bằng cách chấp nhận sự phụ thuộc lẫn nhau giữa các dao động.

b) Thuyết nhiệt dung của Debye (1912). Khác với Einstein, Debye giả thiết rằng tần số dao động của 1 nguyên tử gam chất rắn không giống nhau mà phân bố trong một giải tần số từ 0 đến ν_m, trong đó :

$$\nu_m = \frac{4}{3}\nu_o \tag{56.12}$$

ν_o là tần số trung bình trong lí thuyết Einstein.

Theo lí thuyết dao động đàn hồi, số dao động tử có tần số ν trong môi trường đàn hồi có thể tích V bằng :

$$Z = \frac{4\pi V}{3C^3}\nu^3 \tag{56.13}$$

Ở đây C – tốc độ âm thanh trong môi trường rắn. Từ (56.13) ta có :

$$dZ = \frac{4\pi V \nu^2 d\nu}{C^3} \tag{56.14}$$

Tần số cực đại ν_m được xác định từ điều kiện chuẩn hoá :

$$\int dZ = \frac{4\pi V}{C^3}\int_0^{\nu_m} \nu^2 d\nu = \frac{4\pi V \nu_m^3}{3C^3} = 3N_o \tag{56.15}$$

Kết hợp (56.14) và (56.15) ta được :

$$dZ = \frac{9N_o}{\nu_m^3}\nu^2 d\nu \tag{56.16}$$

Theo hệ thức (55.26) năng lượng của 1 dao động tử là :

$$\varepsilon = \frac{kTh\nu/kT}{e^{h\nu/kT}-1} = \frac{kTx}{e^x-1} \tag{56.17}$$

trong đó :

$$x = \frac{h\nu}{kT} \tag{56.18}$$

Năng lượng dao động của 1 nguyên tử gam chất rắn bằng :

$$E = \int \varepsilon dZ = \frac{9N_o h}{\nu_m^3}\int_o^{\nu_m} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT}-1} \tag{56.19}$$

Thay $x = h\nu/kT$ ta nhận được :

$$E = \frac{9N_o(kT)^4}{(h\nu_m)^3}\int_o^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x-1} \tag{56.20}$$

Hệ thức (56.20) được gọi là hàm Debye.

Ở nhiệt độ cao khi $T \to \infty$, $x \to 0$, $e^x \to 1 + x$, tích phân trong biểu thức (56.20) nhận giá trị $(1/3)\,x_m^3 = (1/3)(h\nu_m/kT)^3$, do đó :

$E = 3N_o kT$, từ đó ta nhận được :

$$(\overline{C}_v)_{T\to\infty} = 3R \approx 6cal/mol.K \tag{56.21}$$

Ở nhiệt độ thấp, khi T → 0, x → ∞, vì :

$$\int_o^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x-1} = \frac{\pi^4}{15} \tag{56.22}$$

do đó :

$$E = \frac{3N_o}{5}\cdot\frac{(\pi kT)^4}{(h\nu_m)^3} \tag{56.23}$$

và :

$$(\overline{C}_v)_{T\to 0} = \frac{12\pi^4}{5} N_o k \left(\frac{kT}{h\nu_m}\right)^3 \tag{56.24}$$

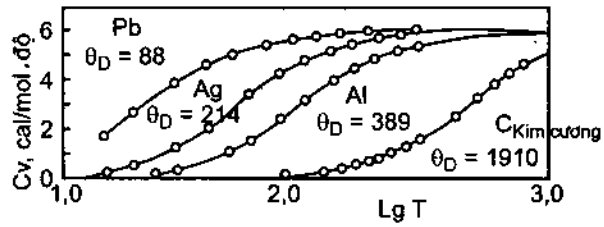
Nếu thay $N_o k = R = 1,9872cal/mol.K$ và đặt

$$\theta_D = \frac{h\nu_m}{k} \tag{56.25}$$

θ_D được gọi là nhiệt độ Debye đặc trưng, ta được :

$$(\overline{C}_v)_{T\to 0} = \frac{12\pi^4 R}{5}\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 = 464,6\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \tag{56.26}$$

Hệ thức (56.26) được gọi là định luật tam thừa của Debye, nó mô tả tốt hơn so với lí thuyết Einstein sự phụ thuộc của nhiệt dung chất rắn vào nhiệt độ, đặc biệt ở các nhiệt độ rất thấp, điều này được minh hoạ trên hình 56.3.



Hình 56.3. Sự phụ thuộc nhiệt dung của một số chất rắn vào nhiệt độ, o – giá trị thực nghiệm, – tính theo lí thuyết Debye.

Trên hình này có ghi nhiệt độ Debye đặc trưng của các chất (hệ thức (56.25)), nó thường nằm trong giới hạn 100 – 400K. Đối với những kim loại mềm và dẻo có nhiệt độ nóng chảy thấp đặc trưng bằng liên kết yếu giữa các nguyên tử (ν_m thấp) thì θ_D có giá trị bé, ví dụ đối với chì θ_D = 88, còn đối với các chất rất cứng như kim cương đặc trưng bằng liên kết mạnh giữa các nguyên tử (ν_m cao) thì θ_D có giá trị rất lớn, ví dụ đối với kim cương θ_D = 1910K. Lí thuyết Debye có thể áp dụng không những đối với đơn chất mà cả đối với hợp chất, nếu khối lượng các nguyên tử chênh nhau không lớn. Nhiệt độ đặc trưng Debye θ_D và tần số cực đại ν_m của 1 số chất được dẫn ra ở bảng 56.2. Biết θ_D dựa vào bảng số các hàm Debye (xem phụ lục 5) ta dễ dàng tìm được nhiệt dung C_v của chất rắn.

Bảng 56.2. **Nhiệt độ Debye đặc trưng θ_D và tần số cực đại ν_m của một số chất**

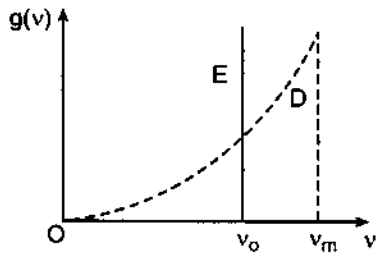
Chất	θ_D, K	$\nu_m.10^{-12}s^{-1}$	Chất	θ_D, K	$\nu_m.10^{-12}s^{-1}$
Cs	42	0,88	Al	398	8,15
Rb	58	1,21	He	15,5	0,258
Pb	88	1,84	Ne	63	1,32
Tl	96	3,52	N_2	68	1,42
Hg	97	2,03	Ar	84	1,76
K	100	2,09	O_2	89	1,83
Ba	115	2,41	F_2	100	2,09
Sr	170	3,56	Cl_2	115	2,41
Na	172	3,60	(CN_2)	118	2,47
Au	173	3,62	NO	119	2,49
Ag	214	4,48	SO_2	120	2,51
Ca	228	4,77	KBr	177	3,71
Zn	235	4,92	KCl	230	4,82
Mg	290	6,07	NaCl	281	5,88
Cu	313	6,55	CaF_2	474	9,93
Co	385	8,06	FeS_2	645	13,51

So sánh hai thuyết. Biểu thức (56.14) có thể viết ở dạng $dZ = g(\nu)d\nu$ trong đó :

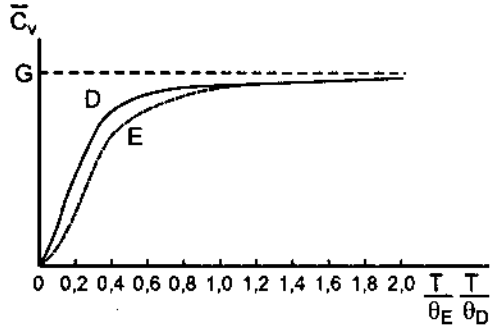
$$g(\nu) = \frac{4\pi V}{C^3}\nu^2 = const.\nu^2 \qquad (56.27)$$

được gọi là hàm phân bố tần số.

Sự khác nhau cơ bản giữa hai thuyết là nếu Einstein chấp nhận $\nu = \nu_o$ = const thì Debye chấp nhận $\nu = 0 - \nu_m$ ($\nu_m = 4\nu_o/3$). Hàm phân bố $g(\nu)$ trong 2 trường hợp được biểu diễn trên hình 56.4.



Hình 56.4. Hàm phân bố tần số theo thuyết Einstein (đường đậm *E*) và theo thuyết Debye (đường chấm chấm D)



Hình 56.5. Sự phụ thuộc nhiệt dung của các đơn chất rắn vào nhiệt độ. *D* – theo thuyết Debye, *E* – theo thuyết Einstein

Trong cả hai thuyết ta đều thấy nhiệt dung phụ thuộc vào nhiệt độ đặc trưng θ và nhiệt độ T. Từ các hệ thức (56.9, 12, 25) ta có :

$$\theta_E = \frac{3}{4}\theta_D = 0,75\theta_D \qquad (56.28)$$

Nếu biểu diễn sự phụ thuộc nhiệt dung của các chất khác nhau vào T/θ_E và T/θ_D trên cùng một đồ thị ta nhận được các đường cong như vẽ trên hình 56.5.

Lí thuyết Debye nói chung mô tả tốt hơn sự phụ thuộc của nhiệt dung các chất vào nhiệt độ, tuy vậy cũng có những trường hợp sai lệch giữa lí thuyết và thực nghiệm. Nguyên nhân sai lệch chủ yếu là ở giả thiết về tính điều hoà của dao động (giả thiết này không đúng ở nhiệt độ cao) và việc chấp nhận hàm phân bố liên tục (56.27) mà không tính đến tính gián đoạn trong cấu trúc của tinh thể. Lí thuyết nhiệt dung được phát triển hơn nữa trong các công trình của Max Born cũng như một số người khác và hiện nay vẫn được tiếp tục nghiên cứu và hoàn thiện.

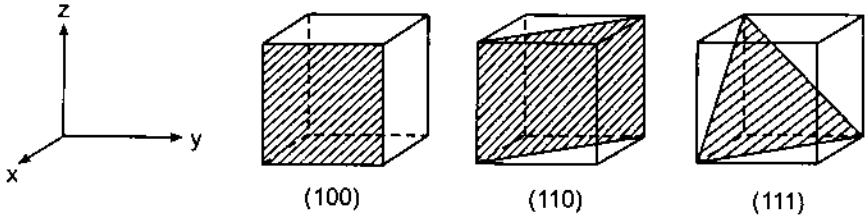
§57. LÍ THUYẾT CHẤT RẮN

1. Cấu trúc chất rắn và khuyết tật tinh thể

Chất rắn có thể tồn tại ở trạng thái tinh thể hoặc vô định hình. Trạng thái tinh thể có cấu trúc trật tự, còn trạng thái vô định hình có cấu trúc mất trật tự. Ví dụ thạch anh ở trạng thái vô định hình được cấu tạo từ các tứ diện SiO_4 sắp xếp một cách hỗn loạn trong không gian.

Đối với tinh thể tuỳ theo bản chất lực liên kết ta có thể chia thành 4 loại : tinh thể nguyên tử, ví dụ kim cương, than chì, tinh thể kim loại, ví dụ Cu, Fe, Mg, tinh thể ion, ví dụ NaCl, ZnS, CsCl, tinh thể phân tử, ví dụ naphtalen, các chất hữu cơ.

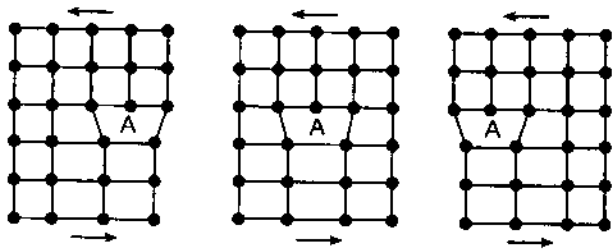
Về mặt cấu trúc, ở trong tinh thể các nguyên tử hoặc ion nằm ở các nút và tạo thành mạng lưới 3 chiều trong không gian. Khoảng trống giữa các nút gọi là khoang. Phần mạng lưới bé nhất mà sự tịnh tiến của nó theo 3 chiều trong không gian cho phép thu được toàn bộ tinh thể được gọi là *ô cơ bản*. Kích thước của các cạnh của ô cơ bản được gọi là các *hằng số mạng*. Có tất cả 14 kiểu ô cơ bản (mạng Bravais) phân chia thành 7 hệ tinh thể khác nhau : hệ lập phương tứ giác, lục giác, mặt thoi, trực thoi, đơn tà và tam tà.



Hình 57.1. Cách kí hiệu một số mặt phẳng trong tinh thể bằng chỉ số Miller

Để phân biệt các mặt tinh thể người ta dùng chỉ số Miller, kí hiệu (*h, k, l*). Để làm ví dụ, chỉ số Miller của một số mặt phẳng trong tinh thể thuộc hệ lập phương được mô tả trên hình 57.1. Ví dụ mặt (100) là mặt cắt trục *x* tại 1 đơn vị của hằng số mạng, và không cắt 2 trục *y* và *z* ; mặt (110) cắt trục *x* và *y* tại các đơn vị tương ứng và không cắt trục *z*. v.v...

Tinh thể lí tưởng là tinh thể trong đó các nguyên tử hoặc ion nằm đúng ở vị trí nút. Trong thực tế, tinh thể bao giờ cũng có khuyết tật, khuyết tật là sự phá vỡ cấu trúc lí tưởng của tinh thể. Nhiều tính chất của chất rắn, đặc biệt các tính chất electron, được quyết định bởi các khuyết tật tinh thể.

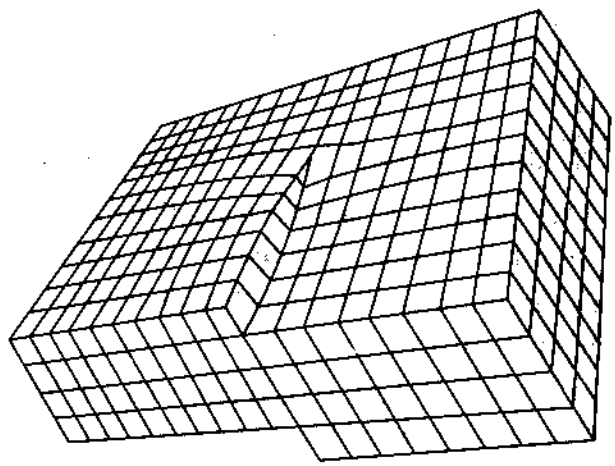


Hình 57.2. Sự di động của biến vị biên trong tinh thể

Có nhiều kiểu khuyết tật. Trước hết là sự *biến vị*. Kiểu biến vị được biểu diễn trên hình 57.2 được gọi là biến vị biên. Nó được xem như sự xen vào của một nửa mặt phẳng vào trong tinh thể, cạnh của nửa mặt phẳng đó tức đường biên hay đường biến vị được kí hiệu bằng điểm *A* trên hình 57.2.

Vì khoang nằm cạnh đường biến vị có kích thước lớn hơn các khoang ở các vùng có cấu trúc trật tự, do đó các nguyên tử hoặc ion lạ của các tạp chất thường tích luỹ ở đây. Sự tập trung tạp chất ở đường biến vị được gọi là "hiệu ứng mây Cottrell". Biến vị biên có thể di động trong tinh thể do sự trượt của các mặt tinh thể theo chiều mũi tên trên hình 57.2.

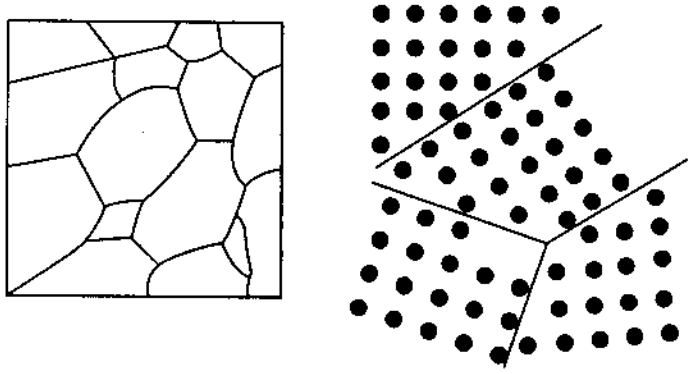
Kiểu biến vị thứ hai là *biến vị xoắn* được mô tả trên hình 57.3. Biến



Hình 57.3. Biến vị xoắn

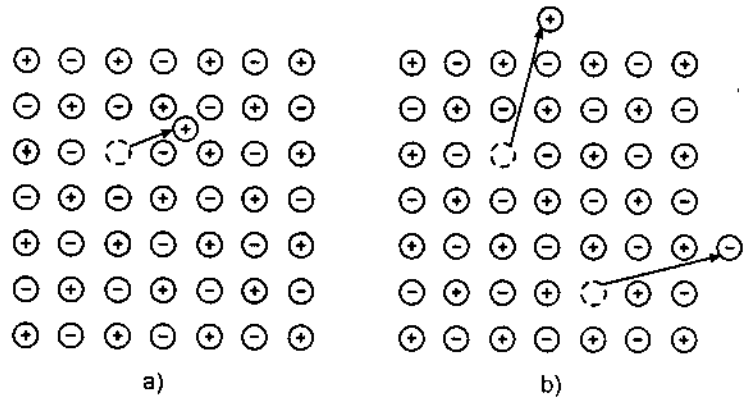
vị biên liên quan đến ứng suất nén tinh thể, còn biến vị xoắn liên quan đến ứng suất xê dịch, cả hai đều thuộc loại *khuyết tật đường* (một chiều).

Khuyết tật cũng có thể phát triển theo hai chiều làm thành *khuyết tật mặt*. Ví dụ đó là ranh giới giữa các vi tinh thể trong vật rắn đa tinh thể, tại các mặt phân chia, cấu trúc lí tưởng của mạng lưới vị phá vỡ (hình 57.4). Các mặt này có thể dày tới vài lớp nguyên tử và có hình thù ngẫu nhiên. Ở nhiệt độ cao nguyên tử trở nên dễ di động, hạt tinh thể này có thể lớn lên nhờ hạt tinh thể khác teo đi, hiện tượng đó gọi là sự *tái kết tinh thứ cấp*.



Hình 57.4. Các vi tinh thể định hướng khác nhau tạo thành khuyết tật mặt.

Quan trọng nhất là *khuyết tật điểm*. Người ta phân biệt khuyết tật kiểu Frankel và kiểu Schottky. Khuyết tật kiểu Schottky là sự bỏ trống các nút củamạng lưới tinh thể, còn khuyết tật Frankel là sự thâm nhập của một nguyên tử vị trí nút sang vị trí khoang giữa các nút (hình 57.5). Vì lí do thuần tuý hình học khuyết tật Frankel khó xảy ra và ít gặp hơn so với khuyết tật Schottky. Năng lượng ε cần phải tiêu tốn để tạo ra 1 điểm khuyết tật Schottky là vào khoảng $1eV$. Ở nhiệt độ $T \approx 1000K$, tỉ lệ số khuyết tật Schottky N_s so với tổng số nguyên tử N trong tinh thể là $\frac{N_s}{N} = e^{-\varepsilon/kT} \approx 10^{-5}$.



Hình 57.5. Khuyết tật điểm trong tinh thể theo FranKel (a) và theo Schottky (b)

Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-
Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+
Na^+	□e	Na^+	Cl^-
Cl^-	Na^+	Cl^-	Na^+

Hình 57.6. Sự khuyết 1 anion Cl^- trong tinh thể NaCl làm xuất hiện 1 electron tự do (tâm F)

Zn^{2+}	O^{2-}	Zn^{2+}	O^{2-}
O^{2-}	Zn^{2+}	O^{2-}	Zn^{2+}
	eZn^+		
Zn^{2+}	O^{2-}	Zn^{2+}	O^{2-}
O^{2-}	Zn^{2+}	O^{2-}	Zn^{2+}

Hình 57.7. Sự thừa cation Zn^{2+} trong ZnO làm xuất hiện electron tự do trong tinh thể.

Các hợp chất phi tỉ lượng là ví dụ điển hình nhất về khuyết tật điểm. Trên hình 57,6 trình bày sơ đồ tinh thể NaCl hai chiều, trong đó khuyết 1 anion Cl^- và do đó thừa 1 cation Na^+. Để đảm bảo tính trung hoà điện của tinh thể, việc mất đi 1 anion phải được bù bằng 1 electron (kí hiệu e trên hình vẽ). Electron nằm ở chỗ trống anion gọi là tâm F. Một ví dụ khác là oxit kẽm (hình 57.7). Khác với trường hợp trên, ở đây có 1 cation Zn^{++} xen vào khoang giữa các nút. Để đảm bảo tính trung hoà điện, tinh thể phải được bù thêm 2 electron, trong đó 1 electron biến Zn^{++} thành Zn^+, còn 1 electron tương đối tự do. Trong 2 ví dụ ta thấy sự khuyết anion cũng như thừa cation đều dẫn đến việc xuất hiện electron tự do (gần tự do) trong tinh thể. Nhờ các electron tự do này tinh thể trở nên có tính dẫn điện và được gọi là chất bán dẫn. NaCl và ZnO là những ví dụ về bán dẫn electron hay bán dẫn loại n. Tính dẫn điện cũng có thể gây ra bởi lỗ trống electron (bán dẫn loại *p*), ví dụ trường hợp niken oxit (hình 57.8).

Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}
O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-} $\oplus$	□	O^{2-} $\oplus$	Ni^{2+}
Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}
O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}	O^{2-}	Ni^{2+}

Hình 57.8. Oxit niken khuyết cation là bán dẫn loại *p* (lỗ trống)

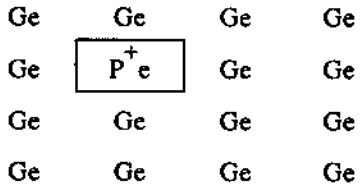
Trên hình 57.8 thấy khuyết 1 cation Ni^{2+}. Để đảm bảo tính trung hoà điện, tinh thể cần mất bớt 2 electron lấy từ 2 cation Ni^{2+} nào đó. Mỗi electron mất đi làm xuất hiện trong tinh thể một lỗ trống tích điện dương. Cation Ni^{2+} bị mất thêm 1 electron được kí hiệu Ni^{3+}. Cũng giống như electron, lỗ trống có khả năng di động và gây ra tính dẫn điện của tinh thể. Khi được đặt vào điện trường, lỗ trống chạy về cực âm, trong khi đó electron chạy về cực dương.

Lỗ trống cũng có thể xuất hiện do sự thừa anion ở khoảng giữa các nút, vì mỗi anion âm phải được trung hoà bằng 1 lỗ trống dương. Tuy nhiên trường hợp này ít gặp, vì anion nói chung có kích thước lớn nên khó chui vào khoang giữa các nút.

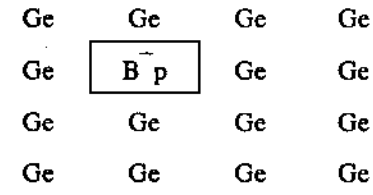
Các hệ chứa tạp chất cũng thuộc những hệ có khuyết tật điểm. Lấy ví dụ tinh thể gecmani (nhóm IV) chứa tạp chất là nguyên tố nhóm III hoặc nhóm V của bảng tuần hoàn.

Trên hình 57.9 trình bày sơ đồ tinh thể gecmani, trong đó 1 nguyên tử Ge bị thay thế bằng 1 nguyên tử photpho (nhóm V). Photpho có 5 electron hoá trị, khi thay thế gecmani trong tinh thể nó chỉ cần dùng 4 để hình thành liên kết, electron còn lại là tự do

và gây ra tính dẫn điện của tinh thể. Như vậy gecmani chứa nguyên tố nhóm V là bán dẫn loại n.



Hình 57.9. Tinh thể gecmani chứa phôtpho là bán dẫn electron (loại *n*)



Hình 57.10. Tinh thể gecmani chứa bo là bán dẫn lỗ trống (loại *p*)

Trường hợp 1 nguyên tử gecmani bị thay thế bằng 1 nguyên tố nhóm III, ví dụ bo, được trình bày trên hình 57.10. Khác với trường hợp trên, ở đây bo chỉ có 3 electron hoá trị không đủ để hình thành 4 liên kết. Khi thay thế Ge trong tinh thể nó phải lấy thêm 1 electron, và để đảm bảo tính trung hoà điện, trong tinh thể xuất hiện 1 lỗ trống dương. Như gậy gecmani chứa nguyên tố nhóm III là bán dẫn loại *p*. Trong hai ví dụ trên photpho là tạp chất cho electron, còn bo là tạp chất nhận electron.

2. Lí thuyết vùng

Tính chất của electron trong chất rắn có thể giải thích theo quan điểm cơ học lượng tử, trên cơ sở của lí thuyết vùng. Nếu giả thiết electron là hoàn toàn tự do và chuyển động theo chiều x, thì hàm sóng của nó có dạng :

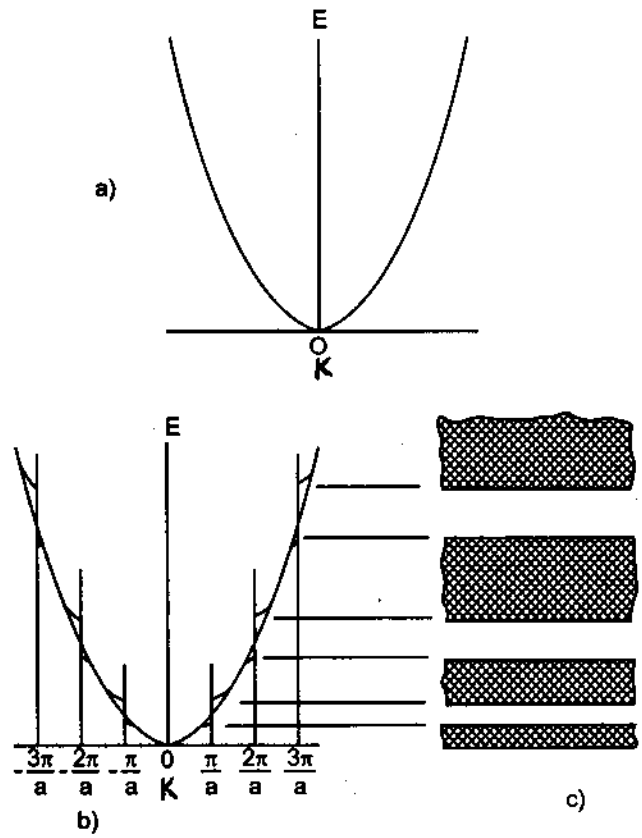
$$\psi_k = e^{ikx} \qquad (57.1)$$

trong đó $k = 2\pi/\lambda$ được gọi là vectơ sóng, λ là độ dài sóng liên kết với electron. Giữa năng lượng E của electron và vectơ sóng k có hệ thức :

$$E = \frac{h^2}{2\pi^2 m}k^2 = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 \qquad (57.2)$$

(h – hằng số Planck, m – khối lượng electron). Như vậy E phụ thuộc k dưới dạng hàm parabon (hình 57.11a).

Khi electron nằm trong tinh thể, nó có một thế năng U gây ra do tương tác với các electron và hạt nhân khác ở trong tinh thể, U là 1



Hình 57.11. Sự phụ thuộc năng lượng electron vào số sóng k (a) – electron tự do ; (b) – electron trong tinh thể ; (c) – các vùng năng lượng.

hàm tuần hoàn có chu kì là hằng số mạng lưới a, trong trường hợp này hàm sóng của electron có dạng :

$$\psi_k = u_k(x)e^{ikx} \tag{57.3}$$

Trong trường hợp này, người ta chứng minh được rằng năng lượng E của electron không còn là 1 hàm liên tục của k, mà bị gián đoạn khi k nhận các giá trị $\pm n\pi / a$ (n = 1, 2...). Điều này dẫn đến việc xuất hiện các vùng năng lượng được phép và bị cấm (hình 57.11b và c)

Các vùng mà k được giới hạn bởi các giá trị nguyên của π/a được gọi là vùng Brillouin. Vùng Brillouin thứ nhất nằm trong giới hạn $-\pi/a < k < +\pi/a$. Vùng Brillouin thứ hai nằm trong giới hạn $-2\pi/a < k < -\pi/a$ và $\pi/a < k < 2\pi/a$ v.v...

Trong giới hạn của vùng Brillouin, sự chuyển động của electron có thể mô tả gần đúng bằng phương trình sóng phẳng (57.1). Tại bờ vùng Brillouin, khi $k = \pm\pi/a, \pm 2\pi/a$ v.v... sự chuyển động của electron ứng với điều kiện phản xạ Bragg vì hệ thức :

$$k = \frac{n\pi}{a} \tag{57.4}$$

tương đương với phương trình Bragg :

$$2a\sin\theta = n\lambda \tag{57.5}$$

khi $\sin\theta = 1$ (θ là góc tới, xem hình 57.12).

Thực vậy, từ đẳng thức :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = n\frac{\pi}{a} \tag{57.6}$$

ta suy ra $2a = n\lambda$ là phương trình (57.5) khi $\sin\theta = 1$.

Tương tự như vậy, ta có thể xét vùng Brillouin đầu với tinh thể ba chiều. Electron ở trong tinh thể có thể xem như bị nhốt trong các vùng Brillouin. Khi chạm phải bờ vùng Brillouin, nó dường như bị phản xạ trở lại. Nếu không như vậy thì electron không thể tồn tại ở trong tinh thể, vì chuyển động của electron trong điện trường của tinh thể là chuyển động có gia tốc.

Sự phụ thuộc năng lượng của electron ở trong tinh thể vào số sóng k không phải là hàm parabon. Tuy nhiên có thể giữ nguyên dạng phương trình (57.2) bằng cách thay khối lượng thực m bằng khối lượng hiệu dụng m^*, với định nghĩa :

$$m^* = \hbar^2 / (d^2E/dk^2) \tag{57.7}$$

Hệ thức này nhận được sau khi lấy đạo hàm bậc hai của E theo k từ hệ thức (57.2).

Nếu electron ở đáy vùng dẫn điện, khi $d^2E/dk^2 > 0$ thì $m^* = m > 0$.

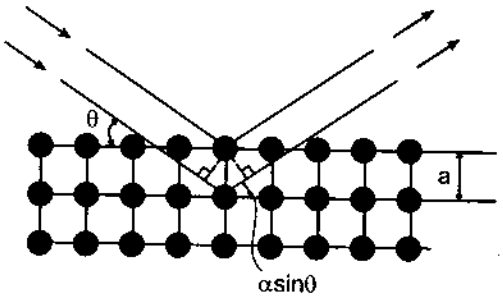
Nếu electron ở ngọn vùng hoá trị (xem hình 57.15d), khi $d^2E/dk^2 < 0$ thì $m^* < 0$.

Trong trường hợp hàm $E = E(k)$ đi qua điểm uốn, khi $d^2E/dk^2 = 0$ thì $m^8 = \infty$.

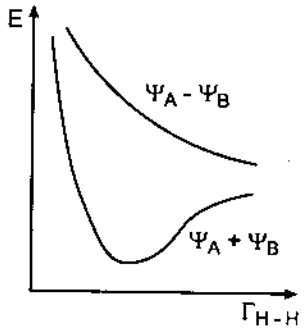
Việc đưa ra khái niệm khối lượng hiệu dụng cho phép sử dụng phương trình :

$$E = (\hbar^2 / 2m)k^2 \qquad (57.8)$$

để biểu diễn năng lượng của electron trong tinh thể.



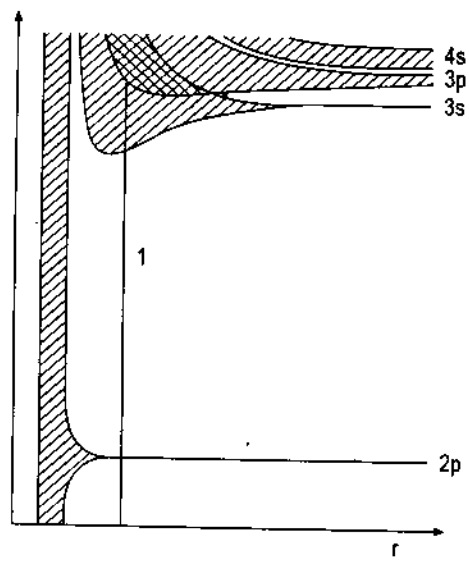
Hình 57.12. Sơ đồ minh hoạ điều kiện phản xạ Bragg.



Hình 57.13. Sự phụ thuộc năng lượng của các obitan phân tử vào khoảng cách giữa hai nguyên tử H_A và H_B.

Việc xuất hiện vùng năng lượng trong tinh thể cũng có thể giải thích một cách định tính như sau. Theo thuyết obitan phân tử, nếu có 2 nguyên tử hiđro H_a và H_b ứng với hàm sóng ψ_a và ψ_b thì khi chúng tiến lại gần nhau để hình thành phân tử H_2, sẽ xuất hiện 2 obitan phân tử ứng với các hàm sóng $\psi_a + \psi_b$ và $\psi_a - \psi_b$ (hình 57.13).

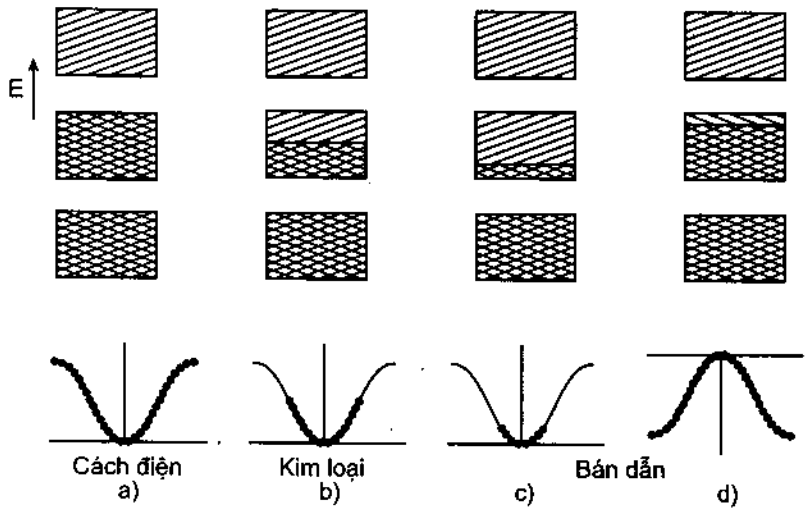
Tổng quát hơn, nếu có N nguyên tử họp lại thành tinh thể, thì mỗi mức năng lượng của nguyên tử sẽ phân thành N mức năng lượng trong tinh thể. Vì số nguyên tử trong tinh thể vào khoảng $10^{23} cm^{-3}$, cho nên các mức tuy gián đoạn nhưng được xem như làm thành một vùng liên tục, và việc di chuyển của electron trong vùng là hầu như tự do. Sơ đồ hình thành các vùng năng lượng trong tinh thể natri được trình bày trên hình 57.14.



Hình 57.14. Sự hình thành các vùng năng lượng trong tinh thể natri. r – khoảng cách giữa các nguyên tử, 1 – hằng số mạng.

Dựa vào sơ đồ vùng, ta có thể phân loại các chất rắn thành chất cách điện, chất bán dẫn và kim loại (hình 57.15).

Theo nguyên lí Pauli, nếu một vùng gồm N mức thì số electron tối đa của vùng đó là $2N$. Nếu tất cả các vùng có mặt electron đều bị choán đầy và khoảng cách đến vùng trống trên đó (gọi là vùng dẫn) tương đối xa, thì tinh thể được xếp vào loại chất cách điện. Ví dụ kim cương là chất cách điện có bề rộng của vùng cấm vào khoảng $6 - 7eV$.



Hình 57.15. Sơ đồ vùng năng lượng trong chất cách điện (a), kim loại (b) bán dẫn electron (c) và bán dẫn lỗ trống (d), và sự phụ thuộc năng lượng của electron vào số sóng trong các trường hợp đó.

Nếu vùng có mặt electron trên cùng (gọi là vùng hoá trị) chỉ bị chiếm xấp xỉ một nửa, hoặc nếu vùng đó bị choán đầy nhưng lại chập lên vùng trống ở phía trên, thì tinh thể mang tính chất kim loại, ví dụ natri hoặc canxi.

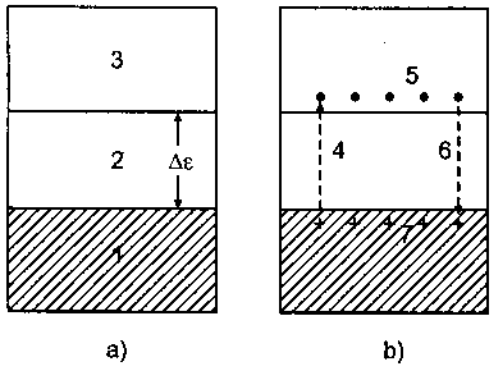
Trong trường hợp trung gian, khi vùng hoá trị là gần đầy (còn một ít lỗ trống) hoặc vùng dẫn có một ít electron, thì tinh thể được gọi là chất bán dẫn.

Người ta phân biệt bán dẫn nội và bán dẫn chứa tạp chất cho hoặc nhận. Ví dụ về bán dẫn nội là gecmani tinh khiết. Ở nhiệt độ $T = OK$ vùng hoá trị hoàn toàn đầy, còn vùng dẫn hoàn toàn trống, như vậy các bán dẫn nội đều là chất cách điện ở $T = OK$. Ở nhiệt độ $T > 0$, một số electron nhảy từ vùng hoá trị lên vùng dẫn, vì bề rộng của vùng cấm tương đối hẹp ($\Delta E = 0{,}66eV$ đối với Ge) đồng thời xuất hiện một số tương ứng các lỗ trống trong vùng hoá trị, làm cho Ge trở nên dẫn điện. Như vậy, chất bán dẫn nội khác chất cách điện ở bề rộng ΔE của vùng cấm. Người ta quy ước gọi bán dẫn là những chất có $\Delta E < 2eV$. Sơ đồ vùng của bán dẫn nội được trình bày trên hình (57.16).

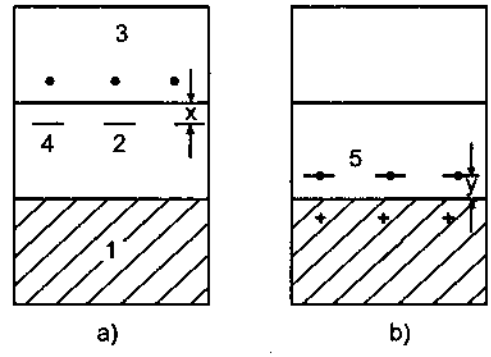
Trên hình 57.17 trình bày sơ đồ vùng của chất bán dẫn chứa tạp chất cho và nhận, ví dụ trường hợp gecmani chứa phôtpho (chất cho electron) và bo (chất nhận electron). Tạp chất cho và nhận nằm ở mức cho và mức nhận tương ứng, cả hai mức này gọi chung là mức tạp chất đều nằm trong vùng cấm.

Đó là vì, khi có mặt tạp chất, ví dụ phôtpho trong gecmani, electron thứ năm của phôtpho tương đối linh động nên phải nằm ở mức cao hơn ngọn vùng hoá trị. Tuy nhiên electron đó không hoàn toàn tự do, nên phải nằm ở mức thấp hơn đáy vùng dẫn, như vậy mức cho chỉ có thể nằm trong vùng cấm. Cũng lí luận tương tự như vậy, ta đi đến kết luận mức nhận chỉ có thể nằm trong vùng cấm. Để chuyển electron từ mức cho lên vùng dẫn (biến chất cho thành cation) hoặc từ vùng hoá trị lên mức nhận (biến chất nhận thành anion và để lại lỗ trống trong vùng hoá trị) cần tiêu tốn năng lượng ion hoá.

Thông thường chất bán dẫn chứa cả hai loại tạp chất cho và nhận, do đó chất mang dòng vừa là electron vừa là lỗ trống. Nếu electron và lỗ trống không hoàn toàn tách rời



Hình 57.16. Sơ đồ vùng năng lượng của chất bán dẫn nội ở $T = OK$ (a) và $T \neq O$ (b)
1. Vùng hoá trị ; 2. Vùng cấm ; 3. Vùng dẫn ;
4. Sự hình thành electron tự do ; 5. Electron ;
6. Quá trình tái hợp ; 7. Lỗ trống.



Hình 57.17. Sơ đồ vùng bán dẫn chứa tạp chất cho (a) và nhận (b)
1. Vùng hoá trị ; 2. Vùng cấm ; 3. Vùng dẫn ;
4. Mức cho ; 5. Mức nhận ; x và y năng lượng ion hoá.

nhau chúng sẽ tạo thành cặp electron – lỗ trống có tên là exiton. Exiton là trạng thái tiền ion hoá có thể thu được khi chiếu tinh thể bằng tia bức xạ có tần số thích hợp.

3. Quy luật phân bố electron trong chất rắn

a) Hàm phân bố Fermi – Dirak

Electron tuân theo định luật phân bố Fermi – Dirak (52.8) :

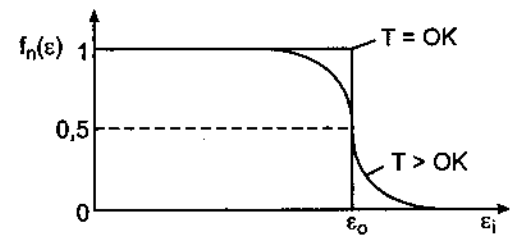
$$f_n(\varepsilon) = \frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \varepsilon_o)/kT} + 1} \qquad (57.9)$$

trong đó $f_n(\varepsilon)$ là hàm phân bố electron, nó chỉ xác suất mà electron có mặt tại mức năng lượng ε_i, ε_o được gọi là mức Fermi.

Vì xác suất có mặt hoặc electron hoặc lỗ trống tại một mức năng lượng ε_i nào đó phải bằng đơn vị, do đó từ (57.9) có thể suy ra hàm phân bố $f_p(\varepsilon)$ của lỗ trống như sau :

$$f_p(\varepsilon) = 1 - f_n(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon_o - \varepsilon_i)/kT} + 1} \qquad (57.10)$$

Đồ thị trên hình 57.18 biểu diễn sự phụ thuộc của hàm $f_n(\varepsilon)$ vào ε_i theo phương trình (57.9). Ở nhiệt độ $T = OK$, với mọi giá trị $\varepsilon_i > \varepsilon_o$, $f_n(\varepsilon_i) = 0$, còn với mọi giá trị $\varepsilon_i < \varepsilon_o$ thì $f_n(\varepsilon) = 1$; ở nhiệt độ $T \neq 0$, nếu $\varepsilon_i = \varepsilon_o f_n(\varepsilon) = 1/2$, nếu $\varepsilon_i >> \varepsilon_o, f_n(\varepsilon) \to 0$, còn nếu $\varepsilon_i \leq \varepsilon_o$ thì $f_n(\varepsilon) \to 1$.



Hình 57.18. Hàm phân bố Fermi – Dirak đối với electron.

b) Ý nghĩa của mức Fermi

Ta có thể chứng minh được rằng mức Fermi ε_o là hoá thế của electron ở trong tinh thể.

Theo hệ thức (52.6) ta có :

$$W = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} \tag{57.11}$$

$$S = k \ln W = k \sum_i [g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln(g_i - N_i)] =$$

$$= k \left[\sum_i g_i \ln \frac{g_i}{g_i - N_i} + \sum_i N_i \ln \frac{g_i - N_i}{N_i} \right] =$$

$$= k \left[\sum_i g_i \ln = \frac{1}{1 - N_i / g_i} + \sum_i N_i \ln(g_i / N_i - 1) \right] \tag{57.12}$$

Kết hợp các hệ thức (57.9, 10, 12) ta rút ra :

$$S = k \sum_i g_i \ln \left[1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_o - \varepsilon_i}{kT} \right) \right] + \frac{E}{T} - \frac{N\varepsilon_o}{T} \tag{57.13}$$

trong đó $E = \sum N_i E_i$ là năng lượng của các electron, còn $N = \sum N_i$ là tổng số electron. Lấy vi phân của S theo N trong điều kiện V, T, E = const ta được :

$$\varepsilon_o = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,T,V} \tag{57.14}$$

Mặt khác theo định nghĩa, hoá thế μ của electron là :

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T,E} = \left[\frac{\partial}{\partial N} (E - TS) \right]_{V,T,E} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,T,E} \tag{57.15}$$

So sánh 2 hệ thức (57.14 và 15) ta có $\varepsilon_o = \mu$ là điều cần chứng minh.

c) Thống kê của electron trong kim loại. Số electron trong vật rắn được tính theo biểu thức :

$$N_e = 2V \int_o^{\varepsilon} g(\varepsilon) f_n(\varepsilon) d\varepsilon \tag{57.16}$$

Ở đây $g(\varepsilon)$ tính theo hệ thức (52.2) là trọng lượng thống kê hay độ suy biến của electron biểu thị số ô năng lượng tối đa ở mức ε và $2g(\varepsilon)$ biểu thị mật độ trạng thái hay số electron tối đa có thể có ở mức đó (vì tại mỗi ô có thể ghép ε, do đó tích $2g(\varepsilon)f_n(\varepsilon)$ biểu thị số electron có mặt tại mức ε vì tích phân (57.16) biểu thị tổng số electron có mặt trong thể tích V.

Theo hệ thức (57.9) ở nhiệt độ $T = OK$ ta có :

$$f_n(\varepsilon) = \frac{N_i}{g_i} = 1 \text{ nếu } \varepsilon_i < \varepsilon_o$$

$$f_n(\varepsilon) = \frac{N_i}{g_i} = 0 \text{ nếu } \varepsilon_i > \varepsilon_o$$

Như vậy đối với kim loại, ở nhiệt độ $T = 0$, tất cả các mức nằm thấp hơn mức Fermi đều có electron, tất cả các mức nằm cao hơn mức Fermi đều trống. Do đó đối với kim loại, ta có thể định nghĩa mức Fermi là mức năng lượng cao nhất mà electron chiếm được ở $T = 0$.

Vì vậy, số electron tự do N_e (trong vùng hoá trị) trong thể tích V của kim loại có thể tính theo biểu thức :

$$N_e = 2V \int_o^{\varepsilon_o} g(\varepsilon) d\varepsilon \qquad (57.16')$$

Thay giá trị của $g(\varepsilon)$ từ (52.2) vào hệ thức (57.16') ta tính được :

$$N_e = \frac{2}{3} V.A.\varepsilon_o^{3/2} \qquad (57.17)$$

trong đó

$$A = \frac{4\pi(2m_e^*)^{3/2}}{h^3} \qquad (57.18)$$

Ở đây m_e^* là khối lượng hiệu dụng của electron, nó hơi khác khối lượng thực m_e. Tuy vậy đối với nhiều kim loại điển hình $m_e^* \approx m_e$.

Từ hệ thức (57.16) ta có :

$$\varepsilon_o = \left(\frac{3}{2A}\frac{N_e}{V}\right)^{2/3} \qquad (57.19)$$

Thay giá trị các hằng số và chấp nhận $m_e^* \approx m_e . N_e = N_o$ (Avogadro) ta có thể tính được :

$$\varepsilon_o = 4,166.10^{-11} \overline{V}^{-2/3} ec = 26\overline{V}^{-2/3} eV \qquad (57.20)$$

(tính cho 1 electron) và :

$$N_o\varepsilon_o = 599,5\overline{V}^{-2/3} kcal \qquad (57.21)$$

(tính cho 1 mol khí electron). Ở đây $\overline{V}$ (cm^3) là thể tích của 1 mol khí electron, nó bằng thể tích mol của kim loại chia cho số electron hoá trị của một nguyên tử. Đối với nhiều kim loại $\overline{V}$ có giá trị khoảng $10cm^3$, vì vậy năng lượng Fermi ε_o là rất lớn. Năng lượng trung bình của khí electron trong kim loại có thể tính theo hệ thức :

$$\overline{E} = \int_o^{\varepsilon_o} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon = VA \int_o^{\varepsilon_o} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = VA\frac{2}{5}\varepsilon_o^{5/2} \qquad (57.22)$$

Theo hệ thức (57.17) ta có :

$$VA = \frac{3}{2} N_e \varepsilon_o^{-3/2} \tag{57.23}$$

Do đó :

$$\overline{E} = \frac{3}{5} \varepsilon_o N_e \tag{57.24}$$

Đối với 1 electron ta có

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{5} \varepsilon_o \tag{57.25}$$

d) Thống kê của electron trong chất bán dẫn. Khi xét hàm phân bố của electron trong chất bán dẫn ta lưu ý đến đặc điểm sau đây. Khác với kim loại, nồng độ electron tự do trong chất bán dẫn thường rất bé, $N_e = 10^{10} - 10^{18} cm^{-3}$, còn $g \simeq 10^{22}$, do đó theo hệ thức (57.9) ta có :

$f_n(\varepsilon) << 1$ hoặc $\varepsilon_i - \varepsilon_o >> kT$. Vì vậy ta có thể bỏ qua đơn vị ở mẫu số của (57.9) và viết :

$$f_n(\varepsilon) = e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_o)/kT} \tag{57.26}$$

nghĩa là ta có thể sử dụng hàm phân bố cổ điển đối với electron trong trường hợp này.

Cũng tương tự như vậy, đối với hàm phân bố lỗ trống, thay cho hệ thức (57.10) ta có thể sử dụng hàm :

$$f_p(\varepsilon) = e^{-(\varepsilon_o - \varepsilon_i)/kT} \tag{57.27}$$

Bây giờ ta thử tính nồng độ của electron tự do trong vùng dẫn của một chất bán dẫn.

Nếu ta chọn ngọn vùng hoá trị làm mức không, $\varepsilon_v = 0$, (xem hình 57.19), và gọi ε_c là đáy vùng dẫn, thì năng lượng của electron sẽ bằng :

$$\varepsilon_i = \varepsilon + \varepsilon_c \tag{57.28}$$

trong đó ε là động năng của electron trong vùng dẫn tính từ mức ε_o. Vì vậy hàm phân bố của electron có dạng :

$$f_n(\varepsilon) = e^{(\varepsilon_o - \varepsilon_c - \varepsilon)/kT} \tag{57.29}$$

Nồng độ electron trong vùng dẫn được tính theo biểu thức (57.16) :

$$N_{e/v} = 2\int_0^\infty g(\varepsilon) f_n(\varepsilon) d\varepsilon = 4\pi \left(\frac{2m_e^*}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} e^{(\varepsilon_o - \varepsilon_c - \varepsilon)/kT} d\varepsilon$$

Vì :

$$\int_0^\infty e^{1/2} e^{-\varepsilon/kT} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (kT)^{3/2} \qquad \text{(xem 51.23)}$$

Cho nên :

$$\frac{N_e}{V} = \frac{2(2\pi m_e^* kT)^{3/2}}{h^3} e^{(\varepsilon_o - \varepsilon_c)/kT} \qquad (57.30)$$

Trong các biểu thức trên đây, $g(\varepsilon)$ tính theo hệ thức (52.2) và giới hạn tích phân đáng lẽ chỉ lấy từ mức thấp nhất đến mức cao nhất của vùng dẫn, nhưng ta có thể lấy từ 0 đến ∞, vì ở phía ngoài vùng dẫn hàm $f_n(\varepsilon)$ nhanh chóng triệt tiêu.

Tương tự như trên, ta có thể tìm được nồng độ của lỗ trống trong vùng hoá trị :

$$\frac{N_p}{V} = \frac{2(2\pi m_p^* kT)^{3/2}}{h^3} e^{(\varepsilon_v - \varepsilon_o)/kT} \qquad (57.31)$$

Đối với chất bán dẫn nội (không chứa tạp chất) thì $N_e = N_p$. Vì vậy, nếu cân bằng 2 biểu thức (57.30 và 31)

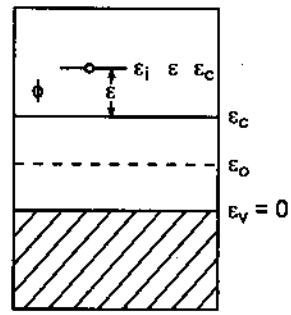
ta có :

$$\varepsilon_o = \frac{\varepsilon_v + \varepsilon_c}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{m_p^*}{m_e^*}\right)^{3/2} \qquad (57.32)$$

Thông thường số hạng thứ hai trong (57.32) bé hơn nhiều so với số hạng đầu, do đó có thể viết :

$$\varepsilon_o \simeq \frac{\varepsilon_v + \varepsilon_c}{2} \qquad (57.33)$$

Như vậy mức Fermi ε_o nằm ở khoảng giữa vùng cấm như được vẽ trên hình 57.19. Nếu $m_p^* \approx m_e^*$ thì ε_o rất ít phụ thuộc nhiệt độ.



Hình 57.19. Kí hiệu các mức năng lượng : ε_v – Ngọn vùng hoá trị ; ε_o mức Fermi ở $T = 0$; ε_c – đáy vùng dẫn ; ε_i – Năng lượng của electron trong vùng dẫn tính từ mức ε_v ; ε – Năng lượng của electron trong vùng dẫn tính từ mức ε_c.

BÀI TẬP

1. Đối với phân tử Cl_2 ở $400K$ tìm mật độ tương đối của phân tử ở các mức dao động $n = 0, 1, 4$. Tần số dao động $\omega = 565cm^{-1}$.

2. Ứng dụng định luật phân bố Boltzmann hãy tính tỉ lệ giữa mật độ hạt ở 2 mức năng lượng cách nhau a) 2 *kcal/mol* ; b) 100 *Kcal/mol* ở 25^oC.

ĐS : a) 0,0337 ; b) 3.10^{-72}

3. Hãy tính % số phân tử oxi ở 100°C có năng lượng dao động nằm ở mức dao động $n = 1$, cho biết tần số dao động $\nu = 4{,}7.10^{13}s^{-1}$; $h = 6{,}6.10^{-27}ec.s$; $k = 1{,}38.10^{-16}$ *ec/K.mol.*

4. Khoảng cách giữa 2 hạt nhân trong phân tử H_2 là $d = 0,75 < MIfÅ$. Hãy tìm nhiệt độ mà tại đó động năng trung bình của chuyển động tịnh tiến của phân tử bằng năng lượng quay ở mức kích thích đầu tiên.

ĐS : $T = \frac{4h^2}{3mkd^2} = -150^oC$; m – khối lượng phân tử ; k – hằng số Boltzmann.

5. Tần số dao động của phân tử H_2 là $v = 1,28.10^{14}s^1$. Đường kính phân tử $d = 0,75Å$. Hỏi các mức năng lượng dao động và quay có bị kích thích ở -150^oC không ? Coi tất cả các phân tử có cùng một năng lượng tịnh tiến.

ĐS : Chỉ mức quay bị kích thích.

6. Cũng bài toán trên, hãy xác định :

a) Ở nhiệt độ nào mức dao động bắt đầu bị kích thích ?

b) Có thể nói gì về đặc điểm của sự kích thích quay và dao động khi tăng nhiệt độ, nếu có sự phân bố Maxwell của tốc độ các phân tử.

ĐS : $T > 6000K$; có sự kích thích dần dần.

7. Phân tử HF có đường kính $d = 0,922Å$ và tần số dao động $v = 1,195.10^{14}s^{-1}$. Tìm tỉ lệ của năng lượng dao động và năng lượng quay ở mức kích thích đầu tiên

ĐS : $\frac{E_{dd}}{E_q} = \frac{6\pi^2\gamma d^2\mu}{h} = 143.$

μ – Khối lượng thu gọn của HF.

8. Ở nhiệt độ nào 99% số phân tử H_2 có năng lượng quay nằm ở mức kích thích đầu tiên. Đường kính phân tử $d = 0,75Å$.

ĐS : $17500K$.

9. Phân tử A_2B không thẳng có 3 tần số dao động 1.10^{13}, 9.10^{13}, $1.10^{14}s^{-1}$. Hãy xác định :

a) Nhiệt dung phân tử $\overline{C}_v$ của khí A_2B ở 100 và 1000 K.

b) Nhiệt dung phân tử $\overline{C}_v$ ở nhiệt độ rất cao khi giả thiết phân tử không phân li và electron nằm ở trạng thái cơ bản.

Giải :

a) Dao động

		I	II	III
T	v	1.10^{13}	9.10^{13}	1.10^{14}
100	hv/kT	4,80	43,2	48
1000		0,48	4,32	4,80

Nếu $kv/KT < 1$ phần đóng góp của mỗi dao động vào nhiệt dung ~ R. Nếu $hv/kT >> 1$ phần đóng góp đó ≈ 0. Điều kiện sau thoả mãn khi $T = 100K$. Ở nhiệt độ đó $\overline{C}_v$ chỉ

có thành phần tịnh tiến và quay, khi đó $\overline{C}_v = \left(\frac{3}{2}+\frac{3}{2}\right)R = 3R$; ở $1000K$ phần đóng góp của các dao động II và III là bé, nhưng đối với dao động I phần đóng góp ~ R, do đó

$$\overline{C}_v = \left(\frac{3}{2}+\frac{3}{2}+1\right)R = 4R.$$

b) Cả 3 dao động đều đóng góp vào $\overline{C}_v$, do đó :

$$\overline{C}_v = \left(\frac{3}{2}+\frac{3}{2}+3\right)R = 6R.$$

10. Đối với các khí He, CF_4 (phân tử không thẳng) và C_2F_2 (phân tử thẳng) coi như lí tưởng, hãy tìm nhiệt dung phân tử $\overline{C}_v$ ở thể tích không đổi và ở nhiệt độ rất cao.

Giải

Số bậc tự do dao động		Phần góp vào $\overline{C}_v$			
		Tịnh tiến	Quay	Dao động	Chung
He	0	3R/2	0	0	3R/2
CH_4	9	3R/2	3R/2	9R	12R
C_2H_2	7	3R/2	R	7R	19R/2

11. Đối với phân tử gồm hai nguyên tử giống nhau thì năng lượng quay

$$E_q = \frac{h^2 J(J+1)}{4\pi^2 mr^2}$$

(h – hằng số Planck, m – khối lượng mỗi nguyên tử, r – khoảng cách giữa 2 hạt nhân và $J = 0, 1, 2, 3...$). Hãy tính $(\varepsilon_1 - \varepsilon_o)/kT$ ở 100^oC đối với 3 khí sau đây, cho biết khoảng cách r (cm) như sau :

H_2	O_2		Cl_2
$r = 7{,}4.10^{-9}$	$1{,}21.10^{-8}$		$1{,}99.10^{-8}$.
ĐS :	H_2	O_2	Cl_2
$\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_o}{kT}$	0,47	0,011	0,0019

12. Hãy tính số trạng thái vi mô đối với hệ gồm 3 hạt ở mức năng lượng E có độ suy biến bằng hai trong 3 trường hợp : a) hạt cổ điển, b) hạt bodon, c) hạt fecmion.

13. Tính entanpi thu gọn, thế đẳng áp thu gọn và entropi của khí neon ở 25^oC và $1atm$.

ĐS : 4,9680 ; – 29,9790 ; 34,9470 *cal/K.mol*

14. Tính entanpi thu gọn, thế đẳng áp thu gọn và entronpi của khí nitơ ở 25^oC và $1atm$. Khoảng cách cân bằng giữa các nguyên tử bằng 1,094Å, tần số dao động $2330,7cm^{-1}$.

ĐS : 6,9555, – 38,7934, 45,7489 *cal/K.mol*.

15. Tính entropi của khí agon ở a) 25^oC và b) 727^oC và $1atm$.

16. Tính $\overline{C}_p$ của khí hiđro ở 300 và $2000K$.

17. Tính entropi của khí CO ở $600K$ và $1atm$. Khoảng cách cân bằng giữa hai hạt nhân r = 1,128Å. Tần số dao động $\omega = 2157cm^{-1}$; mức electron cơ bản không suy biến và trạng thái electron không bị kích thích.

18. Entropi của $1mol$ heli, agon và nitơ ở $298K$ và $1atm$ tương ứng bằng 30,1 ; 37,0 và 45,8 *cal/K.mol*.

Hãy tìm tương quan giữa các đại lượng ấy, cho biết He = 4, Ar = 40, N = 14.

19. Bằng thực nghiệm người ta xác định được tần số chuyển (cm^{-1}) giữa 2 mức quay cạnh nhau của phân tử HCl như sau : 83,32 ; 104,13 ; 124,73 ; 145,37 ; 165,89 ; 186,23 ; 206,60 ; 226,86.

a) Hãy xác định mômen quán tính của phân tử HCl và nhiệt độ quay đặc trưng θ_q.

b) Hãy tính tổng trạng thái Q_q khi $T = \theta_q$; $T = 2\theta_q$; $T = 100\theta_q$

ĐS : a) $\theta_q = 14,8K$; $I = 2,73.10^{-40} g.cm^2$;

b) $T = \theta_q : Q_q = 1,42$

$T = 2\theta_q : Q_q = 2,37$

$T = 100\theta_q : Q_q = 100,334$

20. Tính nhiệt dung phân tử $\overline{C}_p$ của khí NO ở $172K$, cho biết hiệu giữa mức electron cơ bản và mức kích thích đầu tiên là $\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_o}{k} = \frac{\varepsilon}{k} = 172K$; độ suy biến electron $g_o = 2$; $g_1 = 4$. Thành phần dao động có thể bỏ qua.

ĐS : $\overline{C}_p = 7,440\ cal/mol.K$.

Chương XI

CÁC HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT. SỰ HẤP PHỤ

§58. TƯƠNG TÁC GIỮA CHẤT BỊ HẤP PHỤ VÀ BỀ MẶT. NĂNG LƯỢNG HẤP PHỤ

1. Một số khái niệm

Hấp phụ là sự tích luỹ chất trên bề mặt phân cách các pha (khí – rắn, lỏng – rắn, khí – lỏng, lỏng – lỏng). Chất có bề mặt, trên đó xảy ra sự hấp phụ được gọi là *chất hấp phụ*, còn chất được tích luỹ trên bề mặt gọi là *chất bị hấp phụ*. Trong một số trường hợp, chất bị hấp phụ có thể xuyên qua lớp bề mặt và đi vào thể tích của chất hấp phụ. Hiện tượng đó được gọi là *sự hấp thụ*. Khí hiđro hoà tan trong kim loại paladi là một ví dụ về sự hấp thụ. Ngược với sự hấp phụ, quá trình đi ra của chất bị hấp phụ khỏi lớp bề mặt được gọi là *sự giải hấp*. Khi sự hấp phụ đạt tới trạng thái cân bằng thì tốc độ hấp phụ bằng tốc độ giải hấp.

Lượng chất bị hấp phụ có thể đặc trưng bằng một số đại lượng sau đây :

1. Đại lượng a chỉ lượng chất bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng của chất hấp phụ, thường được biểu diễn bằng đơn vị *mol/g*.

2. Đại lượng α chỉ lượng chất bị hấp phụ trên một đơn vị bề mặt của chất hấp phụ, thường được biểu diễn bằng đơn vị mol/m^2 hoặc $mmol/cm^2$.

3. Đại lượng Γ do Gibbs đưa ra chỉ lượng dư của chất bị hấp phụ trong lớp hấp phụ có bề day h *cm* và diện tích $1cm^2$, so với lượng của chất đó trong cùng thể tích (tức h cm^3) ở trong pha thể tích, thường biểu diễn bằng mol/cm^2. Nếu nồng độ của chất bị hấp phụ trong pha thể tích là bé thì có thể chấp nhận $\Gamma = \alpha$. Nếu vì một lí do nào đó mà nồng độ của chất bị hấp phụ ở trên bề mặt lại thấp hơn ở pha thể tích $\Gamma < 0$, ta gọi đó là sự *hấp phụ âm*.

Đối với một hệ xác định, đại lượng hấp phụ là một hàm của nhiệt độ và áp suất hoặc nồng độ của chất bị háp phụ trong pha thể tích :

$$a = a\,(T, P).$$

Đường biểu diễn $a = a\ (T)$ ở áp suất không đổi, P = const, được gọi là đường *hấp phụ đẳng áp*. Đường biểu diễn $a = a\ (p)$ hoặc $a = a\ (C)$ ở nhiệt độ không đổi, T = const, được gọi là đường *hấp phụ đẳng nhiệt* ; Đường biểu diễn $P = P(T)$ hoặc $C = C(T)$ ứng với đại lượng hấp phụ cố định, a = const, được gọi là đường *hấp phụ đẳng lượng*. Đường hấp phụ đẳng nhiệt thường được sử dụng rộng rãi nhất để nghiên cứu về hấp phụ.

2. Bản chất lực hấp phụ. Hấp phụ vật lí và hấp phụ hoá học

Tuỳ theo bản chất của lực tương tác giữa chất hấp phụ và bị hấp phụ, người ta phân biệt hấp phụ vật lí và hấp phụ hoá học. Hấp phụ vật lí gây ra bởi lực Van der Waals (tương tác yếu) còn hấp phụ hoá học gây ra bởi lực liên kết hoá học (tương tác mạnh).

a) Hấp phụ vật lí. Trong hấp phụ vật lí, trường hợp đơn giản nhất là sự hấp phụ của phân tử không phân cực trên bề mặt không phân cực. Trong trường hợp này, thế năng của phân tử tương tác với một nguyên tử của bề mặt có thể biểu diễn bằng phương trình Lennard – Jones :

$$\varphi = -Cr^{-6} + Br^{-12} \qquad (58.1)$$

Ở đây r là khoảng cách giữa trung tâm của hai tiểu phân tương tác, số hạng đầu ứng với tương tác hút tạo ra bởi lực khuyếch tán, số hạng sau ứng với tương tác đẩy, C và B là các hằng số.

Hằng số C có thể tính theo công thức Kirkwood – Muller như sau :

$$C = -6mc^2 \frac{\alpha_1\alpha_2}{\alpha_1/x_1 + \alpha_2/x_2} \qquad (58.2)$$

Trong đó $m = 9{,}1.10^{-28} g$ là khối lượng electron, $C = 3.10^{10}$ *cm/s* là vận tốc ánh sáng, α_1 và α_2 là độ phân cực, còn x_1 và x_2 là độ từ thẩm của 2 tiểu phân tương tác.

Hằng số B khó đánh giá về mặt lí thuyết, tuy vậy B có thể biểu diễn qua khoảng cách cân bằng r_o từ điều kiện cực tiểu của φ khi $r = r_o$, nghĩa là :

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_{r=r_o} = 6Cr_o^{-5} - 12Br_o^{-11} = 0.$$

$$B = \frac{6}{12}Cr_o^6 \qquad (58.3)$$

trong đó r_o có thể đánh giá từ kích thước của các tiểu phân tương tác.

Một đặc điểm của sự hấp phụ vật lí là phân tử bị hấp phụ tương tác không phải chỉ với một nguyên tử, mà với nhiều nguyên tử trên bề mặt. Ở đây tương tác tổng cộng của phân tử bị hấp phụ với toàn bộ bề mặt gây ra bởi lực khuyếch tán bao giờ cũng lớn hơn tương tác của phân tử với một nguyên tử của bề mặt. Đây là điểm khác biệt so với tương tác tĩnh điện, trong đó tương tác tổng cộng có thể bé hơn tương tác của phân tử với một nguyên tử trên bề mặt, vì trong trường hợp này phân tử tương tác với các ion ngược dấu nhau xen kẽ trên bề mặt.

Thế hấp phụ tổng cộng của phân tử với bề mặt có thể tính theo biểu thức :

$$\Phi = \sum_i \varphi_i = -C\sum_i r_i^{-6} + Br_i^{-12} \qquad (58.4)$$

Ở đây r_i là khoảng cách giữa phân tử bị hấp phụ và nguyên tử i của bề mặt.

Vì năng lượng tương tác giảm nhanh theo khoảng cách, cho nên trong thực tế chỉ cần lấy tổng từ 100 – 200 nguyên tử gần nhất. Công thức trên dùng để tính thế hấp phụ của những phân tử đơn giản không phân cực. Nếu phân tử không phân cực có cấu trúc phức tạp, thì thế hấp phụ có thể tính bằng tổng các thế năng tương tác của các nhóm nguyên tử trong phân tử với bề mặt. Ví dụ thế hấp phụ của phân tử n – ankan C_nH_{2n+2} trên graphit, khi phân tử nằm song song với bề mặt có thể tính theo biểu thức :

$$\Phi = [2\Phi_{CH_3} + (n-2)\Phi_{CH_2}] = 2(\Phi_{CH_3} - \Phi_{CH_2}) + n\Phi_{CH_2} = a + bn \qquad (58.5)$$

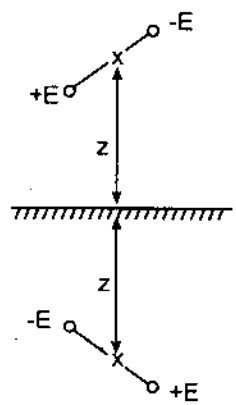
Việc tính Φ_{CH_3} và Φ_{CH_2} tiến hành theo công thức (58.4). Như vậy trong trường hợp này, thế hấp phụ tỉ lệ với số nguyên tử cacbon trong phân tử.

Nếu phân tử không phân cực hấp phụ trên bề mặt phân cực (tinh thể ion), thì bên cạnh lực hút khuyếch tán, còn xuất hiện lực hút cảm ứng giữa lưỡng cực cảm ứng của phân tử có momen αE, với trường tĩnh điện E của bề mặt (α là độ phân cực của phân tử bị hấp phụ). Thế hấp phụ gây ra bởi tương tác cảm ứng có giá trị :

$$\Phi_I = -\frac{1}{2}\alpha E^2 \qquad (58.6)$$

Lực cảm ứng trong tương tác hấp phụ thường rất nhỏ, chỉ vào khoảng 4% lực khuyếch tán.

Nếu phân tử phân cực hấp phụ trên bề mặt không phân cực thì cũng xuất hiện lực cảm ứng, trong trường hợp này mômen lưỡng cực vĩnh cửu của phân tử gây ra mômen lưỡng cực cảm ứng của các nguyên tử bề mặt. Trường hợp giới hạn là sự hấp phụ phân tử phân cực trên bề mặt kim loại. Nếu xem bề mặt kim loại như một gương phản chiếu, thì khi hấp phụ lưỡng cực $\varepsilon^+\varepsilon^-$ lên bề mặt, trong kim loại sẽ xuất hiện một lưỡng cực cảm ứng $\varepsilon^+\varepsilon^-$ như được mô tả trên hình 58.1. Thế tương tác giữa lưỡng cực và hình chiếu gương của nó có thể tính theo định luật Coulomb :



Hình 58.1. Lưỡng cực và ảnh của nó qua bề mặt kim loại

$$\Phi_\mu = -\frac{\mu^2}{2Z^3}(1+\cos^2\theta) \qquad (58.7)$$

Ở đây μ là mômen lưỡng cực của phân tử, Z là khoảng cách cân bằng giữa trung tâm của lưỡng cực với bề mặt của kim loại, θ là góc giữa trục của lưỡng cực và phương Z

Cuối cùng là trường hợp hấp phụ phân tử phân cực trên bề mặt phân cực, ví dụ, nước, amoniac, rượu, hấp phụ trên các tinh thể ion điển hình như kali clorrua, natri

iodua, magie oxit. Trong trường hợp này xuất hiện thêm lực culong định hướng mà phần đóng góp của nó vào thế hấp phụ được tính theo công thức :

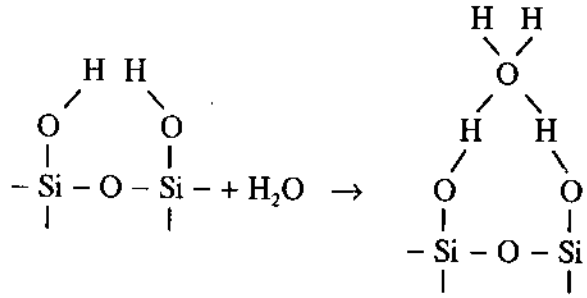
$$\Phi_c = -\mu E \cos\theta \qquad (58.8)$$

Trong đó μ là mômen lưỡng cực của phân tử, E là cường độ điện trường của bề mặt, θ là góc giữa trục lưỡng cực với phương của trường.

Vì điện trường E không lớn và giảm nhanh theo khoảng cách, cho nên Φ_c chỉ có giá trị đáng kể khi lưỡng cực của phân tử có thể đến gần bề mặt (trường hợp hấp phụ nước, amoniac, rượu, amin trên các muối và oxit vô cơ). Nếu lưỡng cực không nằm ở phía ngoài của phân tử (trường hợp xeton, ete) thì Φ_c sẽ không đáng kể và lực khuyếch tán sẽ chiếm ưu thế, do đó các phân tử có khuynh hướng nằm bẹp trên bề mặt (có lợi về năng lượng) và chỉ chuyển sang hướng thẳng góc khi lớp đơn phân tử đã được lấp đầy.

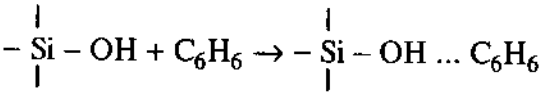
Ngoài ra, trong một số trường hợp, giữa phân tử bị hấp phụ và bề mặt có thể hình thành liên kết hiđro, như trong trường hợp hấp phụ nước, rượu, amoniac, amin trên bề mặt silicagen, alumogen đã bị hiđroxyl hoá.

Ví dụ sự hình thành liên kết hiđro khi hấp phụ nước trên bề mặt silicagen đã bị hiđroxyl hoá có thể mô tả bằng sơ đồ sau :



Khi hình thành liên kết hiđro, năng lượng tương tác giữa chất hấp phụ và bị hấp phụ là tương đối lớn, làm cho nhiệt hấp phụ tăng lên đáng kể. Đối với chất hấp phụ ion có lớp cation nhô ra phía ngoài (ví dụ zeolit) thì các cation đó có thể tương tác với cặp electron không phân chia của nguyên tử oxi trong phân tử bị hấp phụ (ví dụ ete), làm cho liên kết được hình thành trong trường hợp này có bản chất gần với liên kết hiđro.

Các nhóm hiđroxyl hoặc các cation nhô ra của bề mặt cũng có thể tương tác với electron π của phân tử bị hấp phụ có liên kết π (ví dụ etilen, benzen). Bản chất tương tác trong trường hợp này cũng gần với liên kết hiđro và có thể mô tả bằng sơ đồ sau :



Tóm tắt những điều trình bày trên đây có thể nói rằng trong sự hấp phụ vật lí lực khuyếch tán là luôn luôn có mặt và cùng với lực tĩnh điện (cảm ứng và định hướng), lực liên kết hiđro, liên kết π, v.v... trong từng trường hợp riêng biệt hợp lại thành lực hấp phụ. Nếu phân tử không có mômen lưỡng cực mạnh, hoặc nếu không có các tương tác đặc thù khác thì lực khuyếch tán chiếm ưu thế. Lực khuyếch tán giảm nhanh theo

khoảng cách, cho nên lớp hấp phụ thứ nhất được giữ chặt trên bề mặt, lớp thứ hai được giữ yếu hơn, do đó nhiệt hấp phụ chỉ hơi lớn hơn nhiệt thăng hoa hoặc bay hơi.

Điều đặc biệt là nếu sự hấp phụ gây ra bởi lực khuyếch tán là chủ yếu thì năng lượng hấp phụ trong các mao quản nhỏ của chất hấp phụ sẽ lớn hơn trên bề mặt phẳng, vì ở trong mao quản nhỏ phân tử nằm gần nhiều nguyên tử bề mặt hơn. Vì vậy sự hấp phụ chủ yếu xảy ra trong các mao quản nhỏ.

Tuy nhiên, nếu lực tĩnh điện là chủ yếu (phân tử phân cực mạnh, chất hấp phụ ion) thì ngược lại, sự hấp phụ sẽ xảy ra ở những phần lồi của bề mặt là chủ yếu, còn khuynh hướng chọn mao quản nhỏ bị hạn chế, vì trong mao quản nhỏ, các ion ngược dấu triệt tiêu điện tích của nhau ở mức độ cao hơn, làm cho điện trường ở đó trở nên yếu hơn (trừ trường hợp các chất hấp phụ như zeolit, khi các cation nhô ra 1 lớp phía ngoài làm cho điện trường trong mao quản nhỏ càng trở nên mạnh hơn).

b) Hấp phụ hoá học. Khác với hấp phụ vật lí gây ra bởi lực Van der Waals sự hấp phụ hoá học gây ra bởi lực liên kết hoá học. Vì thế lớp hấp phụ hoá học không thể vượt quá một lớp đơn phân tử.

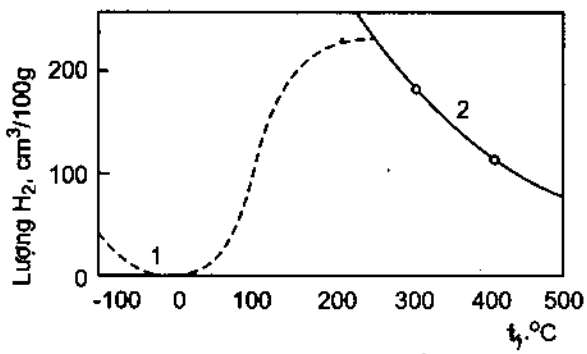
Trong thực tế sự phân biệt hấp phụ vật lí và hấp phụ hoá học chỉ là tương đối, vì ranh giới giữa chúng không thật rõ rệt, trong một số trường hợp rất khó phân biệt sự xê dịch mật độ electron trong hấp phụ vật lí và sự dùng chung electron trong hấp phụ hoá học.

Để phân biệt hấp phụ vật lí và hấp phụ hoá học thông thường người ta dựa vào một số tiêu chuẩn sau đây :

Nhiệt hấp phụ. Lượng nhiệt toả ra khi hấp phụ vật lí thường vào khoảng 2 – 6 *kcal/mol*, ví dụ nhiệt hấp phụ của khí agon trên muội graphit là 2,70 *kcal/mol*, còn nhiệt hấp phụ hoá học ít khi thấp hơn 22 *kcal/mol*.

Tốc độ hấp phụ. Cũng giống như quá trình ngưng tụ, sự hấp phụ vật lí không đòi hỏi sự hoạt hoá phân tử, do đó xảy ra nhanh, còn sự hấp phụ hoá học nói chung đòi hỏi sự hoạt hoá phân tử (vượt qua hàng rào năng lượng) do đó xảy ra chậm, vì vậy hấp phụ hoá học đôi khi còn được gọi là *hấp phụ hoạt hoá*.

Nhiệt độ hấp phụ. Sự hấp phụ vật lí thường xảy ra ở nhiệt độ thấp (gần nhiệt độ sôi của chất bị hấp phụ), còn sự hấp phụ hoá học thường xảy ra ở nhiệt độ cao hơn đáng kể nhiệt độ sôi. Để minh hoạ, trên hình 58.2 trình bày đường hấp phụ đẳng áp của hiđro trên chất xúc tác $MnO_2 + Cr_2O_3$.



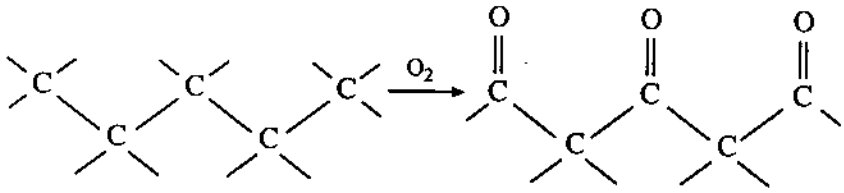
Hình 58.2. Đường hấp phụ đẳng áp của hiđro trên chất xúc tác. $MnO_2 + Cr_2O_3$. 1. Hấp phụ vật lí ; 2. Hấp phụ hoá học.

Tính đặc thù. Do bản chất của hiện tượng, sự hấp phụ vật lí ít phụ thuộc vào bản chất hoá học của bề mặt, còn sự hấp phụ hoá học đòi hỏi phải có ái lực hoá học giữa bề mặt và chất bị hấp phụ, do đó hấp phụ hoá học mang tính đặc thù rõ rệt.

Ngoài ra để phân biệt hấp phụ vật lí và hoá học, có thể dựa vào sự thay đổi một số tính chất vật lí của bề mặt. Ví dụ, nếu có sự thay đổi đáng kể của độ cảm từ do kết quả hấp phụ, thì điều đó chứng tỏ quá trình có bản chất hoá học.

Mỗi tiêu chuẩn trên đây khi xét riêng biệt có thể chưa chính xác, tuy nhiên tập hợp của chúng cho phép phân biệt tương đối rõ sự hấp phụ vật lí và hoá học.

Ví dụ điển hình về hấp phụ hoá học là sự hấp phụ oxi trên than xảy ra do sự liên kết của oxi với các nguyên tử cacbon mang hoá trị tự do trên bề mặt, quá trình có thể mô tả bằng sơ đồ sau :

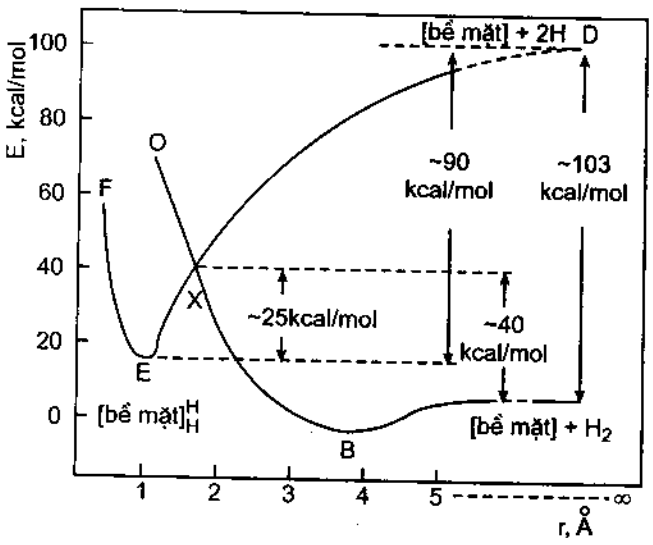


Khi tăng nhiệt độ để thực hiện sự giải hấp người ta thu được không phải oxi mà là cacbon oxit, vì liên kết C = O bền hơn liên kết C – C. Điều này cũng chứng minh rằng, khác với hấp phụ vật lí có tính chất thuận nghịch, hấp phụ hoá học là không thuận nghịch.

Qua ví dụ trên ta thấy, do kết quả hấp phụ hoá học, các hợp chất bề mặt được hình thành. Tuy nhiên không nên coi đó là những chất mới hoặc pha mới vì khi liên kết với phân tử bị hấp phụ, các nguyên tử của bề mặt vẫn giữ liên kết với các nguyên tử khác của chất hấp phụ, liên kết mới không đủ mạnh để cắt đứt các nguyên tử trên bề mặt chất hấp phụ khỏi mạng lưới tinh thể. Sự cắt đứt này xảy ra khi nâng cao nhiệt độ, khi phản ứng bề mặt chuyển thành phản ứng dị thể thông thường và chỉ khi đó mới hình thành pha mới.

3. Nhiệt hấp phụ

a) Hấp phụ phát nhiệt và thu nhiệt. Hấp phụ là quá trình tự diễn biến, kèm theo sự giảm năng lượng tự do, nghĩa là :



Hình 58.3. Sự hấp phụ hiđro trên thuỷ tinh

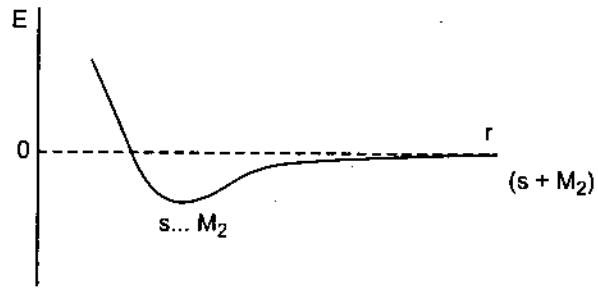
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \qquad (58.9)$$

trong đó ΔG – biến thiên năng lượng tự do, ΔH – nhiệt hấp phụ, ΔS – entropi hấp phụ.

Thông thường do kết quả hấp phụ $\Delta S < 0$, vì một số bậc tự do của phân tử mất đi khi nó hấp phụ lên bề mặt, vì vậy theo hệ thức (58.9) $\Delta H < 0$, nghĩa là sự hấp phụ kèm theo sự phát nhiệt. Điều này xảy ra đối với các quá trình hấp phụ vật lí. Đối với với sự hấp phụ hoá học, bên cạnh sự phát nhiệt có

thể có sự thu nhiệt. Sự thu nhiệt có thể xảy ra nếu phân tử khi hấp phụ bị phân li. Chẳng hạn phân tử H_2 trong pha khí có 3 bậc tự do, khi hấp phụ lên thuỷ tinh phân li thành 2 nguyên tử, mỗi nguyên tử có thể di động theo 2 chiều trên bề mặt, nên tổng số bậc tự do là 4, như vậy 1 bậc tự do được tăng lên dẫn đến sự tăng entropi, $\Delta S > 0$. Trong trường hợp này, theo biểu thức (58.9) ΔH có thể dương, nghĩa là sự hấp phụ có thể thu nhiệt. Sơ đồ năng lượng hấp phụ hiđro trên thuỷ tinh được biểu diễn trên hình 58.3. Quá trình thu nhiệt được mô tả bằng đường ABXEF trên hình vẽ. Nhiệt hấp phụ bằng $25 - 40 = -15$ *kcal/mol*.

Sự hấp phụ hđro trên thuỷ tinh là một ví dụ hấp phụ hoá học đặc trưng bằng năng lượng hoạt hoá ≈ 40 *kcal/mol*, vì vậy hấp phụ hoá học còn gọi là hấp phụ hoạt hoá. Năng lượng hấp phụ hoá học có thể tính được dựa vào năng lượng liên kết.



Hình 58.4. Sự hấp phụ vật lí phân tử M_2 trên bề mặt *S*, *E* – thế năng, *r* – khoảng cách.

Đối với sự hấp phụ vật lí, đường biểu biến thế năng phụ thuộc vào khoảng cách chỉ có một cực tiểu, ứng với khoảng cách cân bằng giữa phân tử bị hấp phụ và bề mặt (hình 58.4)

Sự phụ thuộc thế năng vào khoảng cách trong trường hợp này được mô tả bằng phương trình Lennard – Jones (58.1)

b) Hệ số hấp phụ và giải hấp. Xét cân bằng hấp phụ giữa các phân tử M và bề mặt S.

$$M + S = MS$$

Hằng số cân bằng hay hệ số hấp phụ *b* được biểu diễn bởi hệ thức :

$$b = \frac{[MS]}{[M][S]} = \frac{[MS]}{p.[S]} \qquad (58.10)$$

trong đó [M] và [MS] – nồng độ M trong pha khí và trên bề mặt [S] – nồng độ các trung tâm hấp phụ trên bề mặt tự do, *p* – áp suất khí ứng với nồng độ [M].

Gọi $p_{1/2}$ là áp suất mà tại đó bề mặt bị che phủ 50%, nghĩa là khi [MS] = [S], thì từ hệ thức(58.10) ta nhận được :

$$b = \frac{1}{p_{1/2}} \qquad (58.11)$$

Như vậy hệ số hấp phụ bằng nghịch đảo của áp suất ứng với độ che phủ 50% bề mặt.

Hệ số hấp phụ *b* (hằng số cân bằng) có thể biểu diễn qua biến thiên năng lượng tự do ΔG bởi hệ thức :

$$-RT\ln b = \Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (58.12)$$

do đó :

$$b = e^{\Delta S/R} e^{-\Delta H/RT} \qquad (58.13)$$

hoặc : $$b = b_0 e^{Q/RT} \tag{58.14}$$

trong đó : $b_0 = e^{\Delta S/R}$ và $Q = -\Delta H$

Đối với sự hấp phụ phát nhiệt $Q > 0$, vì vậy theo hệ thức (58.14) khi tăng nhiệt độ hệ số hấp phụ giảm và đại lượng hấp phụ cũng giảm.

Lấy nghịch đảo hệ thức (58.11) ta được :

$$a = \frac{1}{b} = q_o e^{-Q/RT} \tag{58.15}$$

trong đó $a_0 = e^{-\Delta S/R}$, a được gọi là hệ số giải hấp.

Lấy đạo hàm của lnα theo T ta được :

$$\frac{d \ln a}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \tag{58.16}$$

phương trình này có dạng giống phương trình Claypeyron – Clausius, trong đó a đóng vai trò áp suất hơi, vì vậy hệ số giải hấp a đôi khi còn được gọi là áp suất giải hấp.

c) Thời gian hấp phụ. Thời gian trung bình mà phân tử nằm trên bề mặt, ở trạng thái cân bằng trước khi giải hấp được gọi là thời gian hấp phụ, nó liên hệ với nhiệt hấp phụ Q qua hệ thức :

$$\tau = \tau_0 e^{Q/RT} \tag{58.17}$$

Ở đây $\tau_o \approx 10^{-13} s$ là hệ số tỉ lệ.

Trong thời gian hấp phụ, tiểu phân bị hấp phụ có thể di động trên bề mặt. Thời gian mà tiểu phân dừng lại ở một trung tâm nào đó được gọi là thời gian đứng yên, nó liên hệ với năng lượng hoạt hoá dời chỗ E_m bởi hệ thức :

$$\tau' = \tau'_o e^{E_m/RT} \tag{58.18}$$

Ở đây đại lượng τ'_o cùng cỡ với τ_o.

Nếu $E_m >> RT$ tiểu phân ít di động, nếu $E_m << RT$ tiểu phân di động tự do trên bề mặt. Tỉ số τ/τ' cho ta số bước nhảy mà tiểu phân bị hấp phụ thực hiện trong thời gian lưu lại trên bề mặt.

d) Các biểu thức của nhiệt hấp phụ. Nhiệt hấp phụ tích phân. Nếu có N phân tử hấp phụ trên 1 gam chất hấp phụ, và nếu gọi ε_k và ε_h là năng lượng trung bình của 1 phân tử trong pha khí và ở trạng thái hấp phụ, thì đại lượng :

$$Q_t = N(\varepsilon_k - \varepsilon_h) \tag{58.19}$$

được gọi là nhiệt hấp phụ tích phân, thường có thứ nguyên *cal/g* (chất hấp phụ).

Nhiệt hấp phụ vi phân. Nếu bề mặt là đồng nhất thì ε_h trong chương trình (58.19) không phụ thuộc vào N hoặc độ che phủ bề mặt. Trong thực tế bề mặt thường không

đồng nhất, nên ε_h phụ thuộc vào N. Nếu lấy đạo hàm của Q_t theo N ở T = const thì từ phương trình trên ta được :

$$Q_v = \left(\frac{dQ_t}{dN}\right)_T = \varepsilon_k - \varepsilon_h - N\left(\frac{d_{\varepsilon_h}}{dN}\right)_T \qquad (58.20)$$

Đại lượng Q_v ở đây được gọi là nhiệt hấp phụ vi phân thường có thứ nguyên *cal/mol* (chất bị hấp phụ).

Nhiệt hấp phụ đẳng lượng. Nhiệt hấp phụ vi phân Q_v có thể xem như lượng nhiệt toả ra do sự hấp phụ 1 *mol* chất lên bề mặt ở độ che phủ xác định, khi giả thiết lượng chất hấp phụ là vô cùng lớn. Nhưng khi chuyển một mol chất từ trạng thái khí sang trạng thái hấp phụ thì đồng thời cũng giải phóng ra một lượng nhiệt bằng RT giống như trong quá trình ngưng tụ. Vì vậy lượng nhiệt giải phóng ra khi hấp phụ 1 *mol* chất lên bề mặt sẽ là :

$$Q_d = Q_v + RT \qquad (58.21)$$

Brunauer gọi Q_d là nhiệt hấp phụ đẳng lượng, nghĩa là nó ứng với một độ che phủ bề mặt xác định (lượng hấp phụ xác định).

Vì RT rất bé, thường chỉ bằng 5 – 10% Q_v hoặc Q_d, do đó có thể coi $Q_v \approx Q_d$, nghĩa là nhiệt hấp phụ đẳng lượng bằng nhiệt hấp phụ vi phân.

Cách xác định nhiệt hấp phụ đẳng lượng. Trong biểu thức (58.16) nếu thay $a = 1/b = p_{0,5}$ (xem 58.11), thì ta có :

$$\frac{d\ln p_{o,5}}{dT} = \frac{Q_{0,5}}{RT^2}$$

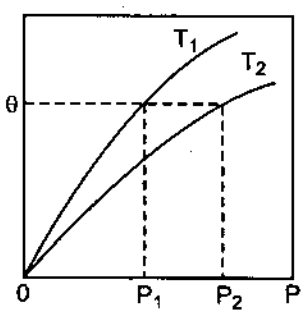
Ở đây $P_{0,5}$ và $Q_{0,5}$ tương ứng là áp suất và nhiệt hấp phụ ứng với độ che phủ 50% bề mặt.

Tổng quát hơn ta có thể viết :

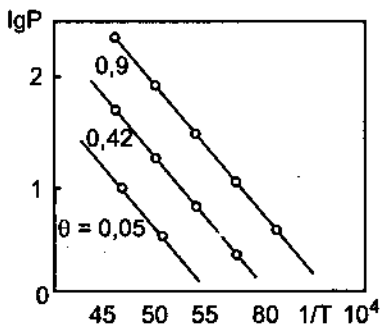
$$\left(\frac{d\ln p}{dT}\right)_\theta = \frac{Q_d}{RT^2} \qquad (58.22)$$

trong đó Q_d là nhiệt hấp phụ đẳng lượng ứng với độ che phủ bề mặt xác định (θ = const). Lấy tích phân biểu thức (58.22) ta được :

$$(\ln p)_\theta = -\frac{Q_d}{RT} + const \qquad (58.23)$$



Hình 58.5. Phương pháp đồ thị xác định áp suất ứng với độ che phủ θ = const từ các đường đẳng nhiệt.



Hình 58.6. Các đường đẳng lượng hấp phụ etan trên muội graphit ở các độ che phủ θ khác nhau.

Các áp suất cân bằng p_i ứng với các nhiệt độ T_i ở độ che phủ θ có thể xác định bằng cách cắt các đường đẳng nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau bằng một đường thẳng có θ = const song song với trục hoành (hình 58.5). Sau đó dựng đồ thị lg$P$ phụ thuộc 1/T, ta thu được đường thẳng có độ dốc tg$\alpha = -Q_d/2{,}303R$, từ đó xác định được Q_d ứng với độ che phủ θ cho sẵn (hình 58.6).

§59. SỰ HẤP PHỤ TRÊN BỀ MẶT RẮN - KHÍ. CÁC PHƯƠNG TRÌNH HẤP PHỤ ĐẲNG NHIỆT

Một số phương trình hấp phụ đẳng nhiệt thông dụng nhất được nêu ở bảng 59.1

Bảng 59.1. **Các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt.**

Tên phương trình	Phương trình	Bản chất sự hấp phụ	Số thứ tự
Langmuir	$\frac{v}{v_m} = \theta = \frac{bp}{1+bp}$	Vật lí và hoá học	(59.1)
Henry	$v = kp$	Vật lí hoá học	(59.2)
Freundlich	$v = k'p^{1/n}$, $(n > 1)$	Vật lí và hoá học	(59.3)
Shlygin – Frumkin – Temkin	$\frac{v}{v_m} = \theta = \frac{1}{a}\ln c_o p$	Hoá học	(59.4)
Brunauer – Emmett – Teller (BET)	$\frac{p}{v(p_o - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)}{v_m c}\frac{p}{p_o}$	Vật lí, nhiều lớp	(59.5)

Trong các phương trình trên, v là thể tích chất bị hấp phụ, đặc trưng cho đại lượng hấp phụ, thường biểu diễn bằng cm^3 ở điều kiện tiêu chuẩn, v_m – đại lượng hấp phụ cực đại ứng với sự hấp phụ một lớp đơn phân tử trên toàn bộ bề mặt, p – áp suất chất bị hấp phụ ở pha khí, p_o – áp suất hơi bão hoà của chất bị hấp phụ ở trạng thái lỏng tinh khiết ở cùng nhiệt độ. Các kí hiệu khác là các hằng số.

Sau đây ta lần lượt khảo sát từng phương trình.

1. Sự hấp phụ trên bề mặt đồng nhất. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Khi thiết lập phương trình hấp phụ Langmuir đã xuất phát từ các giả thiết sau đây : 1) Tiểu phân bị hấp phụ liên kết với bề mặt tại những trung tâm xác định ; 2) Mỗi trung tâm chỉ hấp phụ một tiểu phân ; 3) Bề mặt chất hấp phụ là đồng nhất, nghĩa là năng lượng hấp phụ trên các trung tâm là như nhau và không phụ thuộc vào sự có mặt của các tiểu phân hấp phụ trên các trung tâm bên cạnh.

Gọi p là áp suất chất bị hấp phụ trong pha khí, θ là phần bề mặt bị che phủ bởi chất bị hấp phụ, $(1 - \theta)$ là phần bề mặt tự do. Vì tốc độ hấp phụ tỉ lệ với áp suất và phần bề mặt tự do, còn tốc độ giải hấp tỉ lệ với phần bề mặt bị che phủ, do đó ở trạng thái cân bằng động, tốc độ hấp phụ bằng tốc độ giải hấp, ta có :

$$kp(1 - \theta) = k'\theta \tag{59.6}$$

Ở đây k và k' tương ứng là hằng số tốc độ hấp phụ và giải hấp.

Như vậy :
$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k}{k'}P = bP \tag{59.7}$$

suy ra :
$$\theta = \frac{bp}{1+bp} \tag{59.8}$$

Đó chính là phương trình (59.1)

Phương trình Langmuir cũng có thể thiết lập theo một cách khác.

Quá trình hấp phụ khi cân bằng có thể xem như một phản ứng thuận nghịch, trong đó tốc độ phản ứng thuận (hấp phụ) là :

$$W = \frac{\sigma p}{(2\pi mkT)^{1/2}}(1-\theta)e^{-E/RT} \tag{59.9}$$

Ở đây đại lượng $P/(2\pi mkT)^{1/2}$ (xem 51.46) biểu diễn số va chạm của các phân tử có khối lượng m với một đơn vị diện tích bề mặt trong đơn vị thời gian, E – năng lượng hoạt hoá hấp phụ. σ – hệ số ngưng tụ, chỉ xác suất mà các tiểu phân sau khi vượt qua hàng rào năng lượng E có thể hấp phụ lên bề mặt.

Tốc độ phản ứng nghịch (giải hấp) là :

$$W' = k'\theta e^{-E'/RT} \tag{59.10}$$

Ở đây E' – năng lượng hoạt hoá giải hấp.

Khi sự hấp phụ đạt cân bằng, ta có W = W', do đó :

$$p = (2\pi mkT)^{1/2}\frac{k'}{\sigma}e^{-Q/RT}.\frac{\theta}{1-\theta} \tag{59.11}$$

trong đó $Q = E' - E$ là nhiệt hấp phụ (bằng hiệu của năng lượng hoạt hoá giải hấp và hấp phụ).

So sánh 2 phương trình (59.7) và (59.11) ta rút ra :

$$b = \frac{\sigma}{k'(2\pi mkT)^{1/2}}e^{Q/RT} \tag{59.12}$$

Hệ thức (59.12) nêu lên ý nghĩa của hệ số hấp phụ b trong phương trình (59.7)

Nếu phân tử bị hấp phụ phân li thành 2 tiểu phân, mỗi tiểu phân hấp phụ trên 1 trung tâm (hiện tượng này thường gặp trong hấp phụ hoá học) thì phương trình Langmuir có dạng :

$$\theta = \frac{(bp)^{1/2}}{1+(bp)^{1/2}} \tag{59.13}$$

Trong trường hợp phân tử phân li thành n tiểu phân, mỗi tiểu phân hấp phụ trên 1 trung tâm thì phương trình có dạng :

$$\theta = \frac{(bp)^{1/n}}{1+(bp)^{1/n}} \tag{59.14}$$

Đối với sự hấp phụ của hỗn hợp 2 chất A và B ứng với áp suất riêng p_A và p_B và hệ số hấp phụ b_A và b_B thì phương trình có dạng :

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1+b_A P_A + b_B P_B}$$

và :

$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1+b_A P_A + b_B P_B} \tag{59.15}$$

Trong trường hợp có sự hấp phụ đồng thời của nhiều chất ta có :

$$\theta_i = \frac{b_i p_i}{1+\sum b_j p_j} \tag{59.16}$$

trong đó tổng $\sum b_j p_j$ lấy theo mọi cấu tử bị hấp phụ, kể cả i,

Nếu thay $\theta = v/v_m$ (v – thể tích chất bị hấp phụ. v_m – thể tích đó ứng với sự hấp phụ cực đại khi $\theta = 1$) thì phương trình (59.8) có dạng :

$$v = \frac{v_m bp}{1+bp} \tag{59.17}$$

Ở áp suất thấp ($bp << 1$) ta có :

$$v = v_m pb = kp \tag{59.18}$$

đó là phương trình Henry (59.2), biểu thị đại lượng hấp phụ tỉ lệ với áp suất ở vùng áp suất thấp.

Ở áp suất lớn ($bp >> 1$) ta có :

$$v = v_m \tag{59.19}$$

lượng hấp phụ đạt giá trị cực đại (bão hoà).

Để xác định các hằng số trong phương trình Langmuir ta có thể viết phương trình này ở dạng :

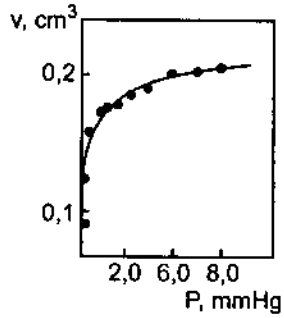
$$\frac{p}{v} = \frac{1}{bv_m} + \frac{p}{v_m} \tag{59.20}$$

đường biểu diễn p/v phụ thuộc p là đường thẳng có độ dốc $1/v_m$ và cắt trục tung tại $1/bv_m$; Ví dụ đường đẳng nhiệt hấp phụ của kripton trên màng than ở -183^oC được

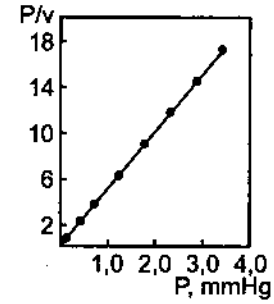
trình bày trên hình (59.1). Đường biểu diễn được uốn thẳng khi chuyển sang toạ độ $p/v - p$ (hình 59.2), phương trình (59.20)), điều đó chứng tỏ sự hấp phụ trong trường hợp này tuân theo phương trình Langmuir.

2. Sự hấp phụ trên bề mặt không đồng nhất. Phương trình Freudlich và phương trình Slygin – Frumkin – Temkin

Thực nghiệm cho biết nhiệt hấp phụ thường giảm khi tăng độ che phủ bề mặt (hình 59.3).

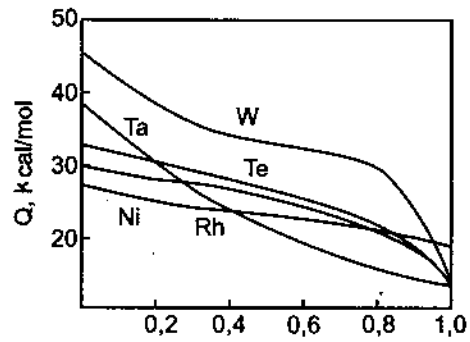


Hình 59.1. Đường hấp phụ đẳng nhiệt kripton trên màng than ở $-183^{\circ}C$



Hình 59.2. Đường biểu diễn trên hình 59.1 được uốn thẳng trong toạ độ $p/v - p$

Kết quả này có thể giải thích theo 2 cách khác nhau : 1) Do tương tác đẩy giữa các phân tử, phân tử hấp phụ sau bị đẩy bởi các phân tử hấp phụ trước, do đó nhiệt hấp phụ giảm khi tăng độ che phủ bề mặt ; 2) Do bề mặt không đồng nhất, các phân tử hấp phụ trước chiếm các trung tâm hấp phụ mạnh có nhiệt hấp phụ lớn, về sau chỉ còn lại những trung tâm hấp phụ yếu có nhiệt hấp phụ thấp hơn.



Hình 59.3. Sự phụ thuộc của nhiệt hấp thụ Q của hiđro vào độ che phủ bề mặt trên các màng kim loại khác nhau.

Nếu bề mặt là không đồng nhất, ta có thể tưởng tượng chia bề mặt S thành những phần đồng nhất S_i đặc trưng bằng nhiệt hấp phụ Q_i. Trong trường hợp đó phương trình Langmuir viết cho phần bề mặt đồng nhất S_i có dạng :

$$\theta_i = \frac{b_i p}{1 + b_i p} = \frac{b_o e^{Q_i/RT}.p}{1 + b_o e^{Q_i/RT}.p} = \theta_i(Q_i) \qquad (59.21)$$

θ_i là một hàm của Q_i.

Độ che phủ chung bề mặt sẽ là :

$$\theta = \sum_i \frac{\theta_i S_i}{S} \qquad (59.22)$$

Tỉ số $\frac{S_i}{S} = \rho(Q_i)$ là một hàm nào đó của Q_i được gọi là hàm phân bố. Nếu giả thiết hàm phân bố có dạng $\rho(Q_i) = A = \text{const}$ (phân bố đều), thì từ biểu thức (59.22) ta có thể viết :

$$\theta = \int_{Q_o}^{Q_m} \theta(Q).\rho(Q).dQ = \int_{Q_o}^{Q_m} \frac{b_o e^{Q/RT}}{1 + b_o^{Q/RT}.p} AdQ =$$

$$= Ab_o pRT \int_{Q_o}^{Q_m} \frac{e^{Q/RT}}{1 + b_o e^{Q/RT}.p} d\left(\frac{Q}{RT}\right) = ART \ln \frac{1 + b_o e^{Q_m/RT}.p}{1 + b_o e^{Q_o/RT}.p} \qquad (59.23)$$

Ở đây Q_o và Q_m tương ứng là nhiệt hấp phụ cực tiểu và cực đại. Có thể giả thiết $b_o e^{Q_m/RT}.p \gg 1$ và $b_o e^{Q_o/RT}.p \ll 1$, khi đó từ (59.23) ta nhận được :

$$\theta = ART \ln b_o e^{Q_m/RT}.p = const. \ln C_o p \qquad (59.24)$$

đó chính là phương trình hấp phụ đẳng nhiệt (59.4) do Slygin và Frumkin tìm ra bằng thực nghiệm và Temkin chứng minh về sau bằng lí thuyết. Đường đẳng nhiệt trong trường hợp này được gọi là đường đẳng nhiệt logarit.

Nếu giả thiết hàm phân bố có dạng hàm mũ, $\rho(Q) = \alpha e^{-mQ}$, thì trong trường hợp này, sau khi chấp nhận một số giả thiết gần đúng trong việc lấy tích phân, từ (59.22) ta có thể nhận được :

$$\theta = \frac{v}{v_m} = kp^{1/n}$$

hoặc :
$$v = kv_m p^{1/n} = k' p^{1/n} \qquad (59.25)$$

với :
$$k = \frac{\alpha}{m} b_o^{mRT} \text{ và } 1/n = mRT.$$

đó chính là phương trình hấp phụ đẳng nhiệt (59.3) do Freunlich tìm ra bằng thực nghiệm. Phương trình này được áp dụng trong vùng độ che phủ thấp của bề mặt.

Để xác định các hằng số trong phương trình (59.25) ta có thể chuyển phương trình này thành dạng :

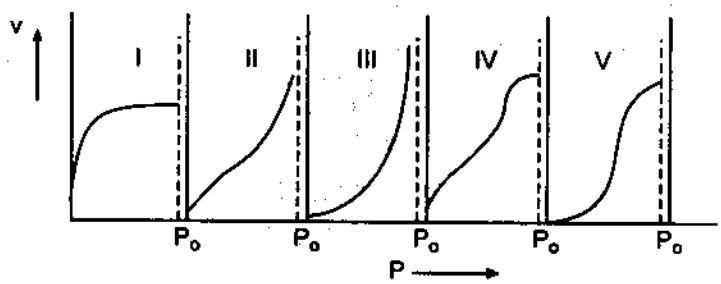
$$\lg v = \lg k' + \frac{1}{n} \lg p \qquad (59.26)$$

Đường biểu diễn lgv – lgp là một đường thẳng có độ dốc bằng 1/n và cắt trục tung tại điểm lnk'.

Trong bảng (59.1) các phương trình (59.1) – (59.3) áp dụng đối với sự hấp phụ vật lí và hoá học, riêng phương trình (59.4) áp dụng cho sự hấp phụ hoá học, cả bốn phương trình này đều mô tả sự hấp phụ xảy ra trong phạm vi một lớp. Phương trình (59.5) ứng với trường hợp hấp phụ nhiều lớp có bản chất thuần tuý vật lí.

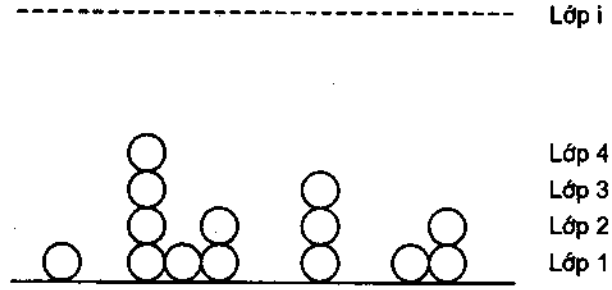
3. Sự hấp phụ vật lí nhiều lớp. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Brunauer – Emmelt – Teller (BET)

Các đường hấp phụ đẳng nhiệt thường có 5 dạng điển hình như được biểu diễn trên hình 59.4.



Hình 59.4. Năm kiểu đường hấp phụ đẳng nhiệt điển hình. v – thể tích chất bị hấp phụ p – áp suất.

Kiểu I là ứng với hấp phụ một lớp tuân theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Các kiểu II – V là ứng với sự hấp phụ vật lí nhiều lớp và tuân theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Brunauer – Emmelt – Teller, gọi tắt là phương trình BET.



Hình 59.5. Mô hình hấp phụ vật lí nhiều lớp theo lí thuyết BET.

Cũng như phương trình Langmuir, phương trình BET được thiết lập trên cơ sở giả thiết bề mặt là đồng nhất, nhưng khác với phương trình Langmuir chỉ áp dụng đối với sự hấp phụ một lớp, ở đây giả thiết sự hấp phụ xảy ra trên nhiều lớp, trong đó, mỗi tiểu phân bị hấp phụ ở lớp thứ nhất trở thành trung tâm hấp phụ đối với các tiểu phân ở lớp thứ hai, mỗi tiểu phân bị hấp phụ ở lớp thứ hai trở thành trung tâm hấp phụ đối với các tiểu phân lớp thứ ba v.v... (hình 59.5).

Gọi S_0 là phần bề mặt tự do, S_1 – phần bề mặt bị che phủ bởi một lớp, S_2 – hai lớp, S_i – i lớp chất bị hấp phụ. Như vậy bề mặt chung sẽ là :

$$S = S_0 + S_1 + S_2 + ... S_i \qquad (59.27)$$

Khi sự hấp phụ đạt trạng thái cân bằng thì tốc độ hấp phụ lên bề mặt S_0 bằng tốc độ giải hấp từ bề mặt S_1, do đó đối với lớp thứ nhất ($i = 1$) ta có thể viết đẳng thức :

$$a_1 p S_o = b_1 S_1 e^{-Q_1/RT} \qquad (59.28)$$

trong đó p – áp suất chất bị hấp phụ, Q_1 – nhiệt hấp phụ ở lớp thứ nhất, a_1 và b_1 – các hằng số.

Đẳng thức tương tự có thể viết cho lớp hấp phụ i bất kì. Một giả thiết được chấp nhận ở đây là từ lớp thứ hai trở đi ($i > 1$) các hệ số $a_i = a$, $b_i = b$ và nhiệt hấp phụ Q_i bằng nhiệt ngưng tụ hay nhiệt hoá lỏng Q_L, vì vậy đối với các lớp $i > 1$ có đẳng thức :

$$a p S_{i-1} = b S_i e^{-Q_L/RT} \qquad (59.29)$$

Nếu kí hiệu $S_i/S_{i-1} = x$ thì từ (59.29) rút ra :

$$\frac{S_i}{S_{i-1}} = x = \frac{ap}{be^{-Q_L/R}} \tag{59.30}$$

Mặt khác có thể chứng minh $x = p/p_o$, trong đó p_o – áp suất hơi bão hoà của chất bị hấp phụ ở trạng thái lỏng. Thực vậy, trên bề mặt Ω của chất lỏng, tốc độ ngưng tụ bằng tốc độ bay hơi, do đó ta có thể viết :

$$ap_o\Omega = b\Omega e^{-Q_L/RT}$$

Từ đó suy ra :

$$p_o = \frac{be^{-Q_L/RT}}{a}$$

hoặc :

$$\frac{p}{p_o} = \frac{ap}{be^{-Q_L/RT}} \tag{59.31}$$

So sánh (59.30) và (59.31) ta suy ra :

$$x = \frac{p}{p_o} \tag{59.32}$$

Tỉ số p/p_o được gọi là áp suất tương đối.

Riêng đối với lớp hấp phụ thứ nhất, từ (59.28) ta có :

$$\frac{S_1}{S_o} = \frac{a_1 p}{b_1 e^{-Q_1/RT}} \tag{59.33}$$

So sánh (59.33) và (59.30) rút ra :

$$\frac{S_1}{S_o} = cx \tag{59.34}$$

với :

$$c = \frac{a_1 b}{a b_1} e^{(Q_1 - Q_L)/RT} \tag{59.35}$$

Dựa vào các biểu thức (59.34) và (59.30) ta có thể biểu diễn các bề mặt S_i qua S_o :

$$S_o = S_o$$
$$S_1 = S_o cx$$
$$S_2 = S_1 x = S_o cx^2$$
$$S_3 = S_2 x = S_o cx^3$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$S_i = S_{i-1} x = S_o cx^i$$

$$S = \sum_{i=0}^{\infty} S_i = S_o(1 + cx + cx^2 + cx^3 + \ldots + cx^i) = S_o\left(1 + c\frac{x}{1-x}\right) \tag{59.36}*$$

Nếu kí hiệu d là bề dày một lớp đơn phân tử thì thể tích v_i của i lớp hấp phụ sẽ bằng :

$$v_o = 0$$

$$v_1 = S_1 d = S_o cxd$$

$$v_2 = 2S_2 d = 2S_o cx^2 d$$

$$v_3 = 3S_3 d = 3S_o cx^3 d$$

. . . . . .

$$v_i = iS_i d = iS_o cx^i d$$

$$v = \sum_{i=0}^{\infty} iS_i d = S_o cxd(1 + 2x + 3x^2 + ... + ix^{i-1}) = S_o cxd/(1-x)^2 \qquad (53.37)^{(*)}$$

Chia (59.37) cho (59.36) được :

$$\frac{v}{S} = \frac{cxd}{(1-x)[1+x(c-1)]}$$

hoặc

$$v = \frac{v_m cx}{(1-x)[1+x(c-1)]} \qquad (59.38)$$

trong đó $v_m = Sd$ là thể tích lớp hấp phụ đơn phân tử trên toàn bộ bề mặt S.

Thay $x = p/p_o$ trong hệ thức (59.38), sau vài biến đổi rút ra :

$$\frac{p}{v(p_o - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)}{v_m c}\frac{p}{p_o} \qquad (59.39)$$

đó là phương trình BET (59.5)

Nếu số lớp hấp phụ không phải vô tận mà bị giới hạn bởi n lớp (trường hợp sự hấp phụ xảy ra trong các mao quản của chất hấp phụ xốp) thì lí thuyết BET dẫn đến phương trình :

$$v = \frac{v_m cx\{1-(n+1)x^n + nx^{n+1}\}}{(1-x)\{1+(c-1)x - cx^{n+1}\}} \qquad (59.40)$$

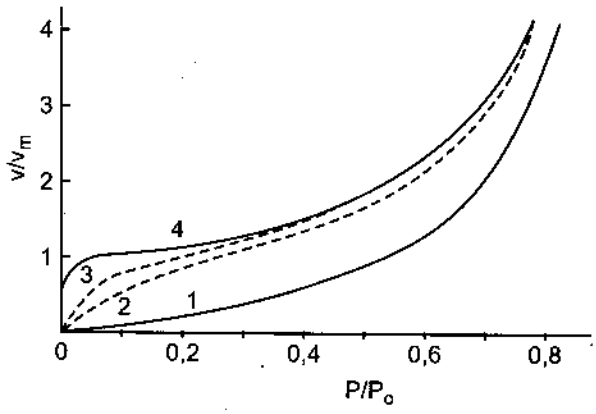
Phương trình (59.40) là phương trình tổng quát, nếu thay $n = \infty$ ta nhận được phương trình (59.39), nếu thay $n = 1$ ta nhận được phương trình Langmuir (59.17).

Giá trị của hằng số c (biểu thức 59.35) trong phương trình BET quyết định hình dạng của các đường hấp phụ đẳng nhiệt.

Trừ đường đẳng nhiệt kiểu I (hình 59.4) là ứng với sự hấp phụ một lớp (đường đẳng nhiệt Langmuir), các đường đẳng nhiệt kiểu II–V là ứng với sự hấp phụ nhiều lớp.

(*) Vì $0 < x < 1$ nên $x + x^2 + x^3 + ... + x^i = x/(1-x)$

và $1 + 2x + 3x^2 + ... + ix^{i-1} = 1/(1-x)^2$



Hình 59.6. Các đường hấp phụ đẳng nhiệt ứng với các giá trị khác nhau của hằng số c
1 - c = 1 ; 2 - c = 11 ; 3 - c = 100 ; 4 - c = 10000

Sự phân tích về mặt toán học cho thấy đường đẳng nhiệt kiểu II và IV nhận được nếu $c > 2$, còn kiểu III và V nhận được nếu $0 < c < 2$ ($c > 2$ là điều kiện tồn tại của điểm uốn trên đường đẳng nhiệt). Từ phương trình (59.35) ta nhận thấy hệ số c càng lớn nếu Q_1 càng lớn hơn Q_L, khi đó đường đẳng nhiệt càng đi sát trục tung và điểm uốn càng rõ rệt. Trái lại, nếu hệ số $c \to 0$ ($Q_1 << Q_L$) thì đường đẳng nhiệt có khuynh hướng bám sát trục hoành (xem hình 59.6).

Sự khác nhau giữa các đường đẳng nhiệt kiểu II, III và IV, V là ở chỗ 2 kiểu đầu (II, III) ứng với sự hấp phụ trên bề mặt không xốp khi $n \to \infty$, còn 2 kiểu sau (IV, V) ứng với sự hấp phụ trên chất hấp phụ xốp khi số lớp n là hữu hạn. Các đặc điểm của sự hấp phụ trên chất hấp phụ xốp được khảo sát ở §62.

4. Cách tính diện tích bề mặt dựa trên đường đẳng nhiệt

a) Phương pháp đồ thị BET. Xuất phát từ phương trình (59.39), nếu dựng đồ thị $p/v(p_o - p)$ phụ thuộc p/p_o thì đường biểu diễn là đường thẳng có độ dốc $s = (c-1)/v_m c$ và cắt trục tung tại $i = 1/v_m c$. Biết s và i suy ra :

$$v_m = \frac{1}{s+i} \tag{59.41}$$

và

$$c = \frac{s}{i} + 1 \tag{59.42}$$

Để minh hoạ, trên hình 59.7 trình bày đồ thị BET của sự hấp phụ nitơ ở -193^oC trên chất xúc tác đồng.

Nếu v_m là thể tích hấp phụ cực đại, ứng với sự che phủ 1 lớp đơn phân tử trên toàn bộ bề mặt của 1 gam chất hấp phụ và biểu diễn bằng cm^3 khí ở 0^oC và $1atm$, thì diện tích bề mặt riêng $S(m^2/g)$, được tính theo công thức :

$$S = \frac{v_m}{22414} N_o A_m .10^{-20}, m^2/g \tag{59.43}$$

Ở đây N_o – số Avogadro, còn A_m – diện tích mà 1 phân tử chất bị hấp phụ chiếm trên bề mặt, tính bằng $Å^2$.

Nếu đại lượng hấp phụ cực đại tính bằng gam (x_m) thì ta dùng công thức :

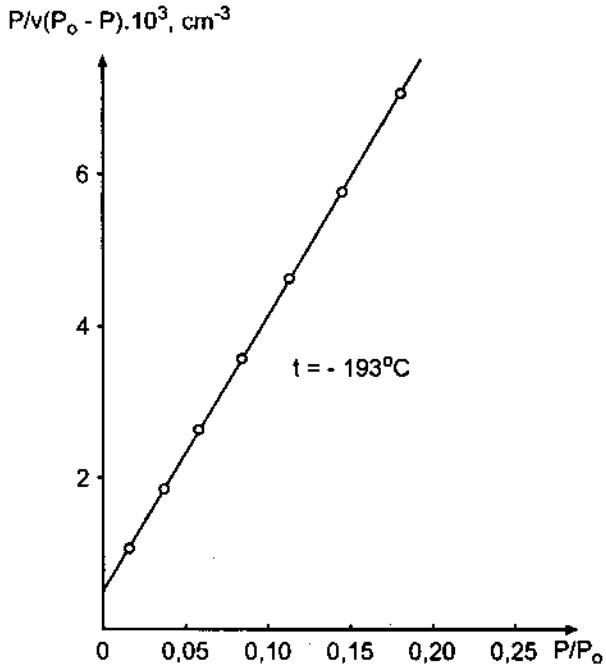
$$S = \frac{x_m}{M} N_o A_m .10^{-20}, m^2/g \qquad (59.44)$$

Ở đây M – khối lượng phân tử của chất bị hấp phụ.

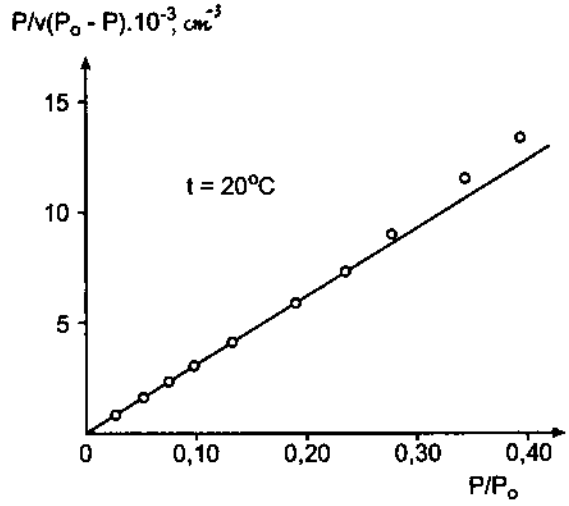
Tiết diện phân tử A_m trong 2 biểu thức trên có thể tính theo công thức :

$$A_m = 1,091\left(\frac{M}{\rho N_o}\right)^{2/3} .10^{16} \qquad (59.45)$$

trong đó M – khối lượng phân tử, N_o – số Avogadro, ρ – khối lượng riêng của chất bị hấp phụ. Đối với nitơ ở trạng thái lỏng (–195°C) thì $A_m = 16,2Å^2$, đối với benzen $A_m = 40Å^2$.



Hình 59.7. Hấp phụ N_2 ở –193°C trên chất xúc tác đồng. Đường biểu diễn theo toạ độ BET.



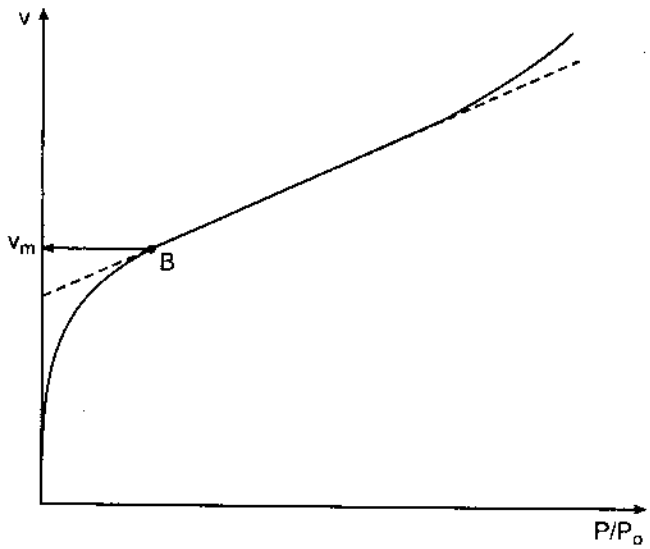
Hình 59.8. Sự hấp phụ của benzen trên muội graphit : c lớn, $1/v_m c \approx 0$, $(c-1)/c \approx 1$.

b) Phương pháp "một điểm". Trong phương trình (59.39) nếu c rất lớn thì $1/v_m c \approx 0$ và $(c-1)/c \approx 1$, do đó phương trình BET trở thành :

$$\frac{p}{v(p_o - p)} = \frac{1}{v_m}\frac{p}{p_o} \qquad (59.46)$$

trong trường hợp này đường biểu diễn trong toạ độ BET sẽ đi qua điểm gốc toạ độ và có độ dốc bằng nghịch đảo của thể tích hấp phụ đơn lớp cực đại $(1/v_m)$. Như vậy nếu có một điểm thực nghiệm của đường đẳng nhiệt trong vùng áp suất tương đối $p/p_o \approx 0,2 - 0,3$

thì theo độ dốc của đường thẳng đi qua điểm đó và gốc toạ độ, ta tính được v_m. Biết được v_m ta tính được S theo phương trình (59.43). Để minh hoạ, trên hình 59.8 trình bày đường hấp phụ đẳng nhiệt của benzen ở 20°C trên muội graphit.



Hình 59.9. Đường đẳng nhiệt kiểu II. Xác định v_m theo phương pháp "điểm *B*".

c) Phương pháp điểm "B". Nếu đường đẳng nhiệt có điểm uốn rõ rệt và đột ngột thì trên đường đẳng nhiệt ta có thể tìm được một điểm mà tại đó đường cong chuyển thành đường thẳng – Đó là điểm B trên hình 59.9. Emmet và Brunauer cho rằng tại điểm *B* sự hấp phụ một lớp kết thúc và sự hấp phụ nhiều lớp bắt đầu. Như vậy đại lượng hấp phụ ứng với điểm *B* chính là v_m. Biết v_m ta tính được *S*.

d) Giới hạn ứng dụng của phương trình BET. Phương pháp BET hiện nay được xem như phương pháp tốt nhất để xác định diện tích bề mặt. Tuy nhiên bản thân mô hình BET có những nhược điểm. Trước hết đó là giả thiết về tính đồng nhất của bề mặt. Thực nghiệm cho thấy rằng phương trình BET chỉ đúng trong khoảng áp suất tương đối $p/p_o = 0,05 - 0,35$. Ở áp suất < 0,05 sự sai lệch khỏi phương trình gây ra bởi tính không đồng nhất của bề mặt. Ngoài ra mô hình BET chỉ tính đến tương tác phân tử theo hướng thẳng góc với bề mặt mà bỏ qua tương tác ngang.

Việc sử dụng phương trình BET để xác định được diện tích bề mặt chỉ cho kết quả tốt nếu đường đẳng nhiệt thuộc kiểu II hoặc IV, và kết quả thu được càng chính xác nếu điểm uốn trên đường đẳng nhiệt càng rõ rệt, nghĩa là hệ số *c* càng lớn. Trái lại, nếu đường đẳng nhiệt thuộc kiểu III và V (hệ số *c* bé) thì việc sử dụng phương trình BET để xác định diện tích bề mặt cho kết quả không đáng tin cậy.

§60. SỰ HẤP PHỤ TRÊN BỀ MẶT CỦA DUNG DỊCH - KHÍ

Khác với bề mặt chất rắn, bề mặt chất lỏng hoàn toàn đồng nhất và phẳng, trên đó sự hấp phụ xảy ra không phải ở nhiều trung tâm nhất định mà trên toàn bộ bề mặt, đồng thời do chuyển động nhiệt, các phân tử bị hấp phụ dễ dàng di động trên bề mặt.

Giả thiết ta có một dung dịch gồm 2 cấu tử là dung môi và chất tan. Giữa đại lượng hấp phụ tức lượng dư của chất tan trong lớp bề mặt, nồng độ chất tan và sự biến thiên

của sức căng bề mặt có mối quan hệ nhất định được biểu diễn bằng phương trình hấp phụ Gibbs. Trước khi khảo sát phương trình này ta nhắc lại khái niệm về sức căng bề mặt.

1. Sức căng bề mặt

Sức căng bề mặt là hệ quả của áp suất nội gây ra bởi lực hút giữa các phân tử ở trạng thái ngưng tụ, phân tử càng phân cực thì áp suất nội càng cao. Ví dụ áp suất nội của nước là 14700 *atm*, của benzen là 3800 *atm*. Dưới tác dụng của áp suất nội, các chất ở trạng thái ngưng tụ có khuynh hướng co thể tích đến giá trị cực tiểu, kết quả là các phân tử trên bề mặt bị kéo vào trong để giảm bớt diện tích bề mặt. Lực tác dụng trên 1 đơn vị độ dài trên bề mặt, tiếp tuyến với bề mặt và có khuynh hướng làm giảm diện tích bề mặt được gọi là sức căng bề mặt, thường kí hiệu bằng σ và đo bằng đơn vị *đin/cm* (hệ CGS). Như vậy để tăng diện tích bề mặt cần phải tiêu tốn công để chống lại sức căng bề mặt. Công đó trong quá trình cân bằng và đẳng nhiệt có giá trị bằng độ tăng của năng lượng tự do. Vì *ec* = *đin/cm* hay ec/cm^2 = *đin/cm*, cho nên sức căng bề mặt có giá trị bằng năng lượng tự do trên 1 đơn vị diện tích bề mặt ($1cm^2$), hoặc bằng công tạo $1cm^2$ bề mặt. Sức căng bề mặt tỉ lệ với áp suất nội. Ví dụ ở nhiệt độ thường, sức căng bề mặt của nước, thuỷ ngân và tinh thể CaF_2 tương ứng bằng 73 ; 485 ; 2500 ec/cm^2. Trong hệ SI đơn vị của sức căng bề mặt là N/m ; 1 đin/cm = 10^{-3} N/m = 1 mN/m.

2. Phương trình hấp phụ Gibbs

Giả thiết ta có một dung dịch gồm 2 cấu tử : dung môi 1 và chất tan 2, có bề mặt *s* tiếp xúc với khí quyển. Năng lượng tự do chung của hệ có thể biểu diễn bằng hệ thức :

$$G = \sigma s + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 \qquad (60.1)$$

trong đó σ – sức căng bề mặt, μ_i – hoá thế, n_i – số *mol* của cấu tử *i*.

Lấy vi phân toàn phần ta có :

$$dG = \sigma ds + sd\sigma + \mu_1 dn_1 + n_1 d\mu_1 + \mu_2 dn_2 + n_2 d\mu_2 \qquad (60.2)$$

Mặt khác, *G* là một hàm của nhiệt độ, áp suất, diện tích bề mặt và số *mol* các cấu tử :

$$G = G(T, p, s, n_1, n_2).$$

Lấy vi phân toàn phần, ta có :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,s,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,s,n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial s}\right)_{T,P,n_i} ds +$$

$$+ \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,P,s,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,P,s,n_1} dn_2 \qquad (60.3)$$

Nếu lưu ý đến các hệ thức quen biết sau đây :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,s,n_i} = -S(\text{entropi}) ; \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,s,n_i} = V \text{ (thể tích) ;}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial s}\right)_{T,P,n_i} = \sigma \text{ (sức căng bề mặt) ; } \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,s,n_{j\neq i}} = \mu_i \text{ (hoá thế)}$$

thì ta có : $$dG = -SdT + VdP + \sigma ds + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \qquad (60.4)$$

So sánh 2 biểu thức (60.2) và (60.4) ta rút ra :

$$SdT - VdP + sd\sigma + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0. \qquad (60.5)$$

Ở T, P = const, ta có hệ thức đơn giản hơn :

$$sd\sigma + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \qquad (60.6)$$

Bây giờ ta hãy tưởng tượng chia dung dịch thành 2 lớp : lớp bề mặt và lớp thể tích. Gọi n_1, n_2 là số *mol* của các cấu tử trong lớp bề mặt, n_1^o, n_2^o là số *mol* của chúng trong lớp thể tích. Trong trường hợp đó, đối với lớp bề mặt ta có thể sử dụng hệ thức (60.6), còn đối với thể tích (không chịu tác dụng của lực bề mặt) hệ thức tương tự là :

$$n_1^o d\mu_1 + n_2^o d\mu_2 = 0 \qquad (60.7)$$

Từ hệ thức (60.7) ta có :

$$d\mu_1 = -\frac{n_2^o}{n_1^o} d\mu_2$$

Thay giá trị $d\mu_1$ vào phương trình (60.6) ta có :

$$sd\sigma + \left(n_2 - \frac{n_1 n_2^o}{n_1^o}\right) d\mu_2 = 0$$

hoặc : $$-\frac{d\sigma}{d\mu_2} = \frac{n_2 - n_1 n_2^o / n_1^o}{s} \qquad (60.8)$$

Vì n_2 là số mol chất tan trong n_1 *mol* dung môi ở lớp bề mặt, còn $(n_2^o / n_1^o)n_1$ là số mol chất tan trong lớp thể tích tính cho n_1 *mol* dung môi, cho nên vế phải của phương trình biểu thị số mol dư của chất tan trong lớp bề mặt so với lớp thể tích có cùng thể tích trên một đơn vị diện tích bề mặt. Theo định nghĩa, đó chính là đại lượng hấp phụ Γ, nên ta có :

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{d\mu_2} \qquad (60.9)$$

Đối với dung dịch loãng có nồng độ c, ta có $\mu_2 = \mu_2^o + RT \ln c$, $d\mu_2 = RT d\ln c$, do đó :

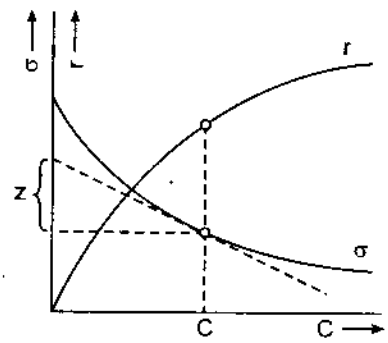
$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \qquad (60.10)$$

đó chính là phương trình hấp phụ Gibbs. Dựa vào phương trình Gibbs ta có thể phân biệt 2 trường hợp sau đây :

1. $d\sigma/dc > 0, \Gamma < 0$, trong trường hợp này sức căng bề mặt biến thiên cùng chiều với nồng độ chất tan và chất tan trong lớp bề mặt có nồng độ thấp hơn trong thể tích (sự hấp phụ âm). Ta gọi những chất tan như vậy là những chất không hoạt động bề mặt. Đối với nước, đó là tất cả các chất điện li vô cơ như axit, kiềm, muối, và một số ít hợp chất hữu cơ có phần không phân cực rất yếu như axit fomic, axit aminoaxetic. Đặc điểm của những chất không hoạt động bề mặt là các ion của chúng tương tác với nước mạnh hơn so với tương tác giữa các phân tử nước (sai lệch âm khỏi định luật Raoult), vì vậy các ion đó có khuynh hướng đi vào thể tích dung dịch làm cho $\Gamma < 0$, còn sự tăng nồng độ của chúng làm cho sức căng bề mặt tăng lên ($d\sigma/dc > 0$).

2. $d\sigma/dc < 0, \Gamma > 0$ trong trường hợp này sức căng bề mặt biến thiên ngược chiều với nồng độ chất tan và chất tan trong lớp bề mặt có nồng độ cao hơn trong thể tích (sự hấp phụ dương). Ta gọi những chất tan như vậy là những *chất hoạt động bề mặt.* Đối với nước, đó là những hợp chất hữu cơ mà phân tử của chúng gồm 2 phần : phần không phân cực là gốc hiđrocacbon và phần phân cực là các nhóm OH (rượu), COOH (axit), NH_2 (amin) v.v... Đặc điểm của những chất hoạt động bề mặt là chúng có gốc hiđrocacbon không phân cực tương đối dài, do đó tương tac giữa chúng với nhau mạnh hơn tương tác giữa chúng với các phân tử nước (sai lệch dương khỏi định luật Raoult), vì vậy các phân tử của chúng có khuynh hướng chuyển từ thể tích ra bề mặt làm cho $\Gamma > 0$, còn sự tăng nồng độ của chúng làm cho sức căng bề mặt giảm ($d\sigma/dc < 0$). Gốc hiđrocacbon của phân tử chất hoạt động bề mặt càng dài thì khuynh hướng tập trung chúng ở bề mặt càng mạnh và sức căng bề mặt càng giảm. Đại lượng $-d\sigma/dc$ *khi* $c \to 0$ được dùng để đặc trưng cho hoạt động bề mặt.

Trên hình 60.1 trình bày đường đẳng nhiệt sức căng bề mặt $\sigma = \sigma(c)$. Dựa vào đường này và trên cơ sở phương trình Gibbs ta có thể xây dựng được đường hấp phụ đẳng nhiệt như sau.



Hình 60.1. Xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ $\Gamma = \Gamma(c)$ theo đường đẳng nhiệt sức căng bề mặt $\sigma = \sigma(c)$.

Theo hình vẽ ta có :

$$\frac{Z}{c} = -\frac{d\sigma}{dc}$$

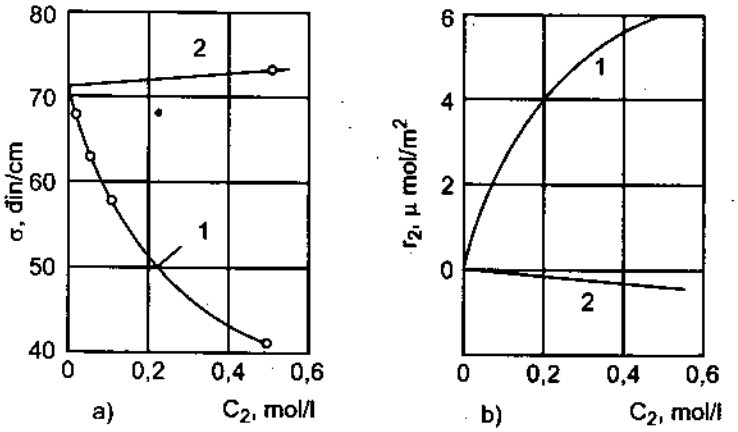
do đó phương trình Gibbs có thể viết dưới dạng :

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = \frac{Z}{RT} \qquad (60.11)$$

Xác định các đoạn cắt Z ứng với các điểm khác nhau trên đường $\sigma = \sigma(c)$ ta dễ dàng xâydựng được đường hấp phụ đẳng nhiệt $\Gamma = \Gamma(c)$. Một ví dụ về sự hấp phụ dương là sự hấp phụ kim loại kiềm trên bề mặt hỗn hống. Đối với thuỷ ngân, các kim loại kiềm là các chất hoạt động bề mặt, có tác dụng làm giảm đáng kể sức căng bề mặt của thuỷ ngân. Ví dụ việc đưa xezi vào thuỷ ngân với tỉ lệ nguyên tử khoảng phần vạn làm giảm một phần ba sức căng bề mặt, cho phép hỗn hống có thể chui vào các mao quản nhỏ.

Ngoài 2 trường hợp đã nêu, có thể nêu thêm trường hợp khi chất tan không làm thay đổi sức căng bề mặt và được phân bố đều ở lớp bề mặt cũng như trong thể tích, đối với chúng $d\sigma/dc = 0$ và $\Gamma = 0$. Những chất như vậy có sức căng bề mặt xấp xỉ sức căng bề mặt của dung môi, ví dụ khi hoà tan đường vào nước thì sức căng bề mặt hầu như không thay đổi.

Trên hình 60.2 trình bày các đường đẳng nhiệt sức căng bề mặt và các đường đẳng nhiệt hấp phụ tính theo phương trình Gibbs đối với dung dịch nước của axit butylic C_3H_7COOH (chất hoạt động bề mặt) và kali nitrat KNO_3 (chất không hoạt động bề mặt).



Hình 60.2. Đường đẳng nhiệt sức căng bề mặt (a) và đường đẳng nhiệt hấp phụ (b) đối với dung dịch nước của : 1. axit butylic, 2. kali nitrat.

Quan hệ giữa phương trình Shiskovski, phương trình Gibbs và phương trình Langmuir.

Ở nồng độ nhỏ của chất hoạt động bề mặt, độ giảm của sức căng bề mặt tỉ lệ thuận với nồng độ c, nghĩa là :

$$\pi = \sigma_o - \sigma = kc \qquad (60.12)$$

trong đó σ_o *và* σ là sức căng bề mặt của dung môi và của dung dịch, đại lượng π được gọi là áp suất bề mặt, k – hệ số tỉ lệ.

Đối với các dung dịch mà nồng độ của chất hoạt động bề mặt tương đối lớn, Shiskovski thiết lập được phương trình kinh nghiệm sau đây :

$$\pi = \sigma_o - \sigma = \sigma_o B \ln\left(\frac{c}{A} + 1\right) \qquad (60.13)$$

trong đó B là hằng số ít phụ thuộc vào bản chất của chất hoạt động bề mặt và bằng 0,2 ở

nhiệt độ $\sim 20^oC$, $\frac{1}{A}$ được gọi là hằng số mao quản riêng đặc trưng cho từng chất hoạt động bề mặt. Phương trình Shiskovski có thể sử dụng tốt để tính sức căng bề mặt của các axit béo, có số nguyên tử cacbon không quá lớn (đến C_8)

Phương trình (60.13) có thể viết dưới dạng :

$$\sigma_o - \sigma = \sigma_o \ln \frac{c+A}{A} = \sigma_o B \ln(c+A) - \sigma_o B \ln A$$

Lấy vi phân ta có :

$$-d\sigma = \frac{\sigma_o B dc}{c+A} \text{ hoặc } -\frac{d\sigma}{dc} = \frac{B\sigma_o}{A+c}$$

Thay $-d\sigma/dc$ vào phương trình Gibbs ta được :

$$\Gamma = \frac{-c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = \frac{c}{RT} \cdot \frac{B\sigma_o}{A+c} = \frac{B\sigma_o}{RT} \cdot \frac{c/A}{1+c/A}$$

Nếu đặt $B\sigma_o / RT = \Gamma_{max}$, $1/A = k$ ta nhận được phương trình Langmuir :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{max}} = \frac{kc}{1+kc} \qquad (60.14)$$

Như vậy có thể xem phương trình Shiskovski là cầu nối giữa phương trình Gibbs và phương trình Langmuir.

3. Cấu tạo của lớp màng bề mặt. áp suất bề mặt. Phương trình trạng thái của lớp bề mặt.

Phân tử của chất hoạt động bề mặt có 2 phần : phần phân cực là các nhóm chức có mômen lưỡng cực tương đối lớn như các nhóm – COOH, – OH,-NH_2, – SH, – CN, -NO_2, – NCS, – CHO, – SO_3H ; phần không phân cực thường là các gốc hiđrocacbon mạch thẳng hoặc thơm. Theo quy tắc Traube thì trong một dãy đồng đẳng, ví dụ dãy các axit béo mạch thẳng, độ hoạt động bề mặt của các chất đó đối với dung dịch nước tăng trung bình 3,2 lần khi gốc hiđrocacbon dài thêm 1 nhóm CH_2. Sở dĩ như vậy vì độ tan của chất hoạt động bề mặt giảm nhanh khi tăng độ dài của gốc hiđrocacbon. Ví dụ axit butylic C_3H_7COOH hoà tan không hạn chế trong nước, nhưng axit valerianic C_4H_9COOH chỉ hoà tan trong nước tối đa 4%. Các axit có số nguyên tử cacbon cao thực tế không tan trong nước, tuy nhiên chúng có thể hình thành một lớp màng đơn phân tử trên bề mặt (có bề dày bằng kích thước phân tử).

Trên bề mặt nước, màng đơn phân tử của chất hoạt động bề mặt có thể tồn tại ở ba trạng thái khí, lỏng và rắn.

a) Màng khí. Nếu gốc hiđrocacbon của chất hoạt động bề mặt không dài lắm, ví dụ các axit béo có số nguyên tử cacbon từ 12 đến 22, hoặc các rượu và amin mạch thẳng có

khối lượng phân tử không quá lớn, khi tương tác giữa các phân tử của chúng tương đối yếu, thì các phân tử chất hoạt động bề mặt có khuynh hướng tách rời nhau và loang rộng ra khắp bề mặt, trong đó phần phân cực hướng vào nước, còn phần không phân cực nằm bẹp trên bề mặt như được mô tả trên hình 60.3a. Do chuyển động nhiệt, các phân tử di động tự do trên bề mặt tạo ra áp suất bề mặt tác dụng theo hướng ngược với sức căng bề mặt.

Ở nồng độ loãng, áp suất bề mặt tỉ lệ với nồng độ chất hoạt động bề mặt :

$$\pi = \sigma_o - \sigma = kc \tag{60.12}$$

Lấy vi phân ta có :

$$d\pi = -d\sigma = kdc \tag{60.15}$$

Kết hợp 2 phương trình (60.15) và (60.10) ta được :

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc} = \frac{c}{RT}\cdot\frac{d\pi}{dc} = \frac{kc}{RT} = \frac{\pi}{RT} \tag{60.16}$$

Nếu kí hiệu ω là điện tích chiếm bởi 1 mol khí 2 chiều trên bề mặt thì ta có $\Gamma = 1/\omega$, do đó có thể viết :

$$\frac{1}{\omega} = \frac{\pi}{RT}$$

hoặc :

$$\pi\omega = RT \tag{60.17}$$

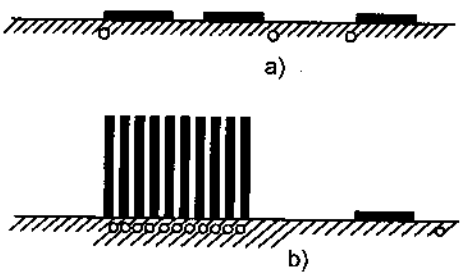
Đó là phương trình trạng thái của khí 2 chiều, phương trình này tương tự phương trình PV = RT đối với khí lí tưởng 3 chiều.

Đối với khí thực 3 chiều ta có phương trình Van der Waals :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

Đối với khí thực 2 chiều ta cũng có phương trình tương tự :

$$\left(\pi + \frac{\alpha}{\omega^2}\right)(\omega - \beta) = RT \tag{60.18}$$



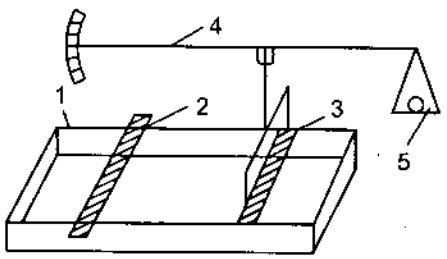
Hình 60.3. Sự định hướng các phân tử hoạt động bề mặt trong lớp hấp phụ (a) – màng khí ; (b) – màng ngưng tụ.

trong đó hằng số α đặc trưng cho lực hút giữa các phân tử bị hấp phụ, còn hằng số β đặc trưng cho lực đẩy.

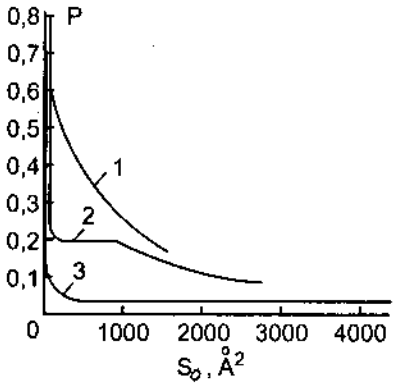
b) Màng ngưng tụ (lỏng, rắn). Nếu gốc hiđrocacbon của chất hoạt động bề mặt đủ dài và tương tác giữa chúng đủ lớn, thì các phân tử có khuynh hướng liên kết với nhau, trong đó phần phân cực hướng vào nước, còn phần không phân cực xếp song song với nhau và hướng ra khỏi nước và thẳng góc

với bề mặt, tạo thành những "hàng rào" Langmuir hay những "đảo" ngưng tụ, giữa các "đảo" đó có thể có những phân tử bị tách ra nằm bẹp trên bề mặt tạo thành màng khí (hình 60.3b). Màng ngưng tụ có thể ở trạng thái lỏng hoặc rắn, có thể kiểm tra bằng cách rải một ít bột nhẹ lên bề mặt. Khi thổi nhẹ, nếu bột đứng yên thì đó là màng rắn, còn nếu bột di động thì đó là màng lỏng.

Để nghiên cứu tính chất của màng bề mặt, người ta thường sử dụng cân Langmuir (xem hình 60.4). Đó là một chậu hình hộp được đổ đầy nước. Bắc qua thành chậu là 2 thanh chắn làm bằng băng giấy tẩm parafin đặt song song với nhau. Nhỏ 1 giọt dung dịch chất hoạt động bề mặt trong dung môi dễ bay hơi lên mặt nước giữa 2 băng giấy, dung môi bay đi còn lại chất hoạt động bề mặt không tan trong nước tạo thành màng bề mặt. Giả thiết ta xê dịch băng giấy 2 sang phải thì dưới tác dụng của áp suất bề mặt băng giấy 3 cũng dịch sang phải làm cho cán cân gắn với nó bị lệch đi. Để cho cán cân khỏi lệch phải đặt lên đĩa cân một trọng lượng tương đương để chống lại áp suất bề mặt của màng. Trọng lượng đó tính cho 1 đơn vị chiều dài của băng giấy chính là áp suất bề mặt của màng. Kết quả thí nghiệm cho phép xây dựng được các đường đẳng nhiệt, biểu diễn sự phụ thuộc của áp suất bề mặt vào diện tích chiếm bởi 1 mol chất hoạt động bề mặt. Các đường đẳng nhiệt đó của các axit béo ở nhiệt độ 12,5 – 14,5°C được trình bày trên hình 60.5. Đường cong 1 là của axit lauric $C_{11}H_{23}COOH$, vì gốc hiđrocacbon ở đây tương đối ngắn nên màng bề mặt ở trạng thái khí. Đường cong có dạng đường đẳng nhiệt PV = const đối với khí lí tưởng ba chiều. Đường cong 2 là của axit miritic $C_{13}H_{27}COOH$. Trong trường hợp này điểm gẫy trên đường cong ứng với sự chuyển từ trạng thái khí sang trạng thái ngưng tụ của màng. Đoạn nằm ngang của đường đẳng



Hình 60.4. Cân Langmuir. 1 – Chậu ; 2, 3 – Các băng giấy tẩm parafin ; 4 – Cần dao động ; 5 – Đĩa cân.



Hình 60.5. Sự phụ thuộc của áp suất bề mặt p vào diện tích chiếm bởi một phân tử S_0 : 1. axit lauric, 2. axit miritic. 3. axit panmitic.

nhiệt ứng với trạng thái cân bằng giữa màng khí và các "đảo" của màng ngưng tụ. Khi toàn bộ màng đã ở trạng thái ngưng tụ thì áp suất bắt đầu tăng vọt (đoạn thẳng đứng của đường đẳng nhiệt), nhưng chỉ tới một giới hạn nhất định, nếu nén quá giới hạn đó thì màng sẽ nhăn lại và phá huỷ thành từng mảng rồi xô lên nhau tạo thành màng nhiều lớp.

Đường cong 3 là của axit panmitic $C_{15}H_{31}COOH$. Ở đây gốc hiđrocacbon tương đối dài nên màng luôn luôn ở trạng thái ngưng tụ.

Những điều trình bày trên đây về sự định hướng của phân tử chất hoạt động bề mặt không tan trong nước khi hình thành màng bề mặt, cũng áp dụng được cho những chất hoạt động bề mặt dễ tan trong nước. Sự khác nhau là trong trường hợp sau, do gốc hiđrocacbon ngắn nên màng bề mặt bao giờ cũng ở trạng thái khí.

Việc nghiên cứu tính chất của màng bề mặt cho phép xác định được kích thước và cấu hình của các phân tử hữu cơ phức tạp và có nghĩa quan trọng đối với hoá keo và sinh hoá.

§61. SỰ HẤP PHỤ TỪ DUNG DỊCH TRÊN BỀ MẶT CHẤT RẮN

Sự hấp phụ từ dung dịch trên bề mặt chất rắn khác với sự hấp phụ các chất riêng biệt ở chỗ trong dung dịch có ít nhất hai cấu tử. Cả 2 cấu tử đều tham gia vào sự hấp phụ và cạnh tranh lẫn nhau để chiếm bề mặt, do đó trên bề mặt cũng như trong thể tích không có những chỗ trống.

Trong dung dịch, chất tan có thể ở trạng thái phân tử hoặc phân li thành ion. Ở đây ta chỉ giới hạn sự khảo sát đối với sự hấp phụ phân tử, còn sự hấp phụ ion có thể tham khảo ở các giáo trình hoá keo.

1. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt

Đối với sự hấp phụ từ dung dịch gồm 2 cấu tử 1 và 2 thì khi đạt cân bằng ta có các hệ thức :

$$\mu_{a,1} = \mu_1$$

$$\mu_{a,2} = \mu_2$$

trong đó $\mu_{a,1}$ và $\mu_{a,2}$ là hoá thế của cấu tử 1 và 2 trong lớp hấp phụ, còn μ_1 và μ_2 – trong thể tích. Nếu biểu diễn hoá thế qua nồng độ phân số $molN_{a,i}$ trên bề mặt và N_i trong thể tích và các hệ số hoạt độ tương ứng $\gamma_{a,i}$ và γ_i ta có :

$$\mu^o_{a,1} + RT \ln N_{a,1}\gamma_{a,1} = \mu^o_1 + RT \ln N_1\gamma_1 \qquad (61.1)$$

$$\mu^o_{a,2} + RT \ln N_{a,2}\ \gamma_{a,2} = \mu^o_2 + RT \ln N_2\gamma_2 \qquad (61.2)$$

($\mu^o_{a,i}$ và μ^o_i là hoá thế ở trạng thái tiêu chuẩn).

Từ hai biểu thức trên ta nhận được :

$$\frac{N_{a,2}.N_1}{N_2.N_{a,1}} = \frac{\gamma_2.\gamma_{a,1}}{\gamma_1.\gamma_{a,2}} \exp\left[-\frac{1}{RT}\left\{(\mu^o_{a,2} - \mu^o_2) - (\mu^o_{a,1} - \mu^o_1)\right\}\right] \qquad (61.3)$$

Nếu kí hiệu :

$$\gamma_2 / \gamma_1 = K_v \tag{61.4}$$

$$\gamma_{a,2} / \gamma_{a,1} = K_a \tag{61.5}$$

$$\exp\left[-\frac{1}{RT}\left\{(\mu^o_{a,2} - \mu^o_2) - (\mu^o_{a,1} - \mu^o_1)\right\}\right] = K_s \tag{61.6}$$

ta sẽ có :

$$\frac{N_{a,2}.N_1}{N_2.N_{a,1}} = \frac{K_v}{K_a}.K_s = K \tag{61.7}$$

Đối với dung dịch hai cấu tử ta có :

$$N_1 = 1 - N_2 \tag{61.8}$$

$$N_{a,1} = 1 - N_{a,2} \tag{61.9}$$

Vì vậy kết hợp (61.7) – (61.9) ta được :

$$N_{a,2} = \frac{KN_2}{1 + (K-1)N_2} \tag{61.10}$$

Đó là phương trình đẳng nhiệt hấp phụ từ dung dịch 2 cấu tử, biểu diễn sự phụ thuộc của nồng độ *phần mol bề mặt* $N_{a,2}$ vào nồng độ *phần mol thể tích* N_2 của cấu tử 2.

Dạng đường đẳng nhiệt $N_{a,2} = f(N_2)$ phụ thuộc vào giá K và được biểu diễn trên hình 61.1a.

Đường cong 1 ứng với trường hợp cấu tử 2 hấp phụ mạnh, khi $K_s >> 1$ và do đó $K \gg 1$. Vì vậy có thể viết $K - 1 \approx K$ và :

$$N_{a,2} \approx \frac{KN_2}{1 + KN_2} \tag{61.11}$$

Phương trình này tương tự phương trình Langmuir.

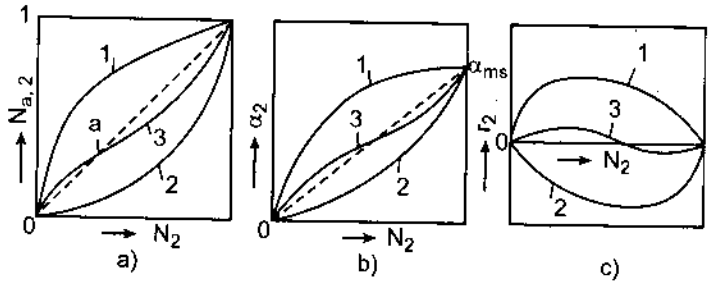
Đường cong 2 ứng với trường hợp cấu tử 2 hấp phụ yếu, khi $K_s << 1$ và do đó $K << 1$. Vì vậy có thể viết $(K - 1) \approx -1$ và :

$$N_{a,2} \approx \frac{KN_2}{1 - N_2} \tag{61.12}$$

Đường cong 3 ứng với trường hợp cả hai cấu tử 1 và 2 hấp phụ yếu, khi $K_a \approx 1$. Trong trường hợp này, K thường lệch khỏi đơn vị về một phía ở giá trị N_2 bé và về phía khác ở giá trị N_2 lớn. Tại điểm a là giao điểm của đường cong 3 và đường thẳng $N_{a,2} = N_2$ thành phần dung dịch trong lớp hấp phụ và trong thể tích là giống nhau. Tại nồng độ đó chất hấp phụ không có khả năng tách các cấu tử từ dung dịch.

Phương trình đẳng nhiệt $N_{a,2} = f(N_2)$ có thể chuyển thành các phương trình đẳng nhiệt $\alpha_2 = f(N_2)$ và $\Gamma_2 = f(N_2)$, ở đây α_2 là số *mol cấu tử 2* trên một đơn vị diện tích bề mặt và Γ_2 là đại lượng hấp phụ Gibbs. Các đường đẳng nhiệt tương ứng được trình bày trên các hình 61.1b và 61.1c.

Sau đây ta khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến sự hấp phụ từ dung dịch lên bề mặt chất rắn.



Hình 61.1. Các đường đẳng nhiệt (a) $N_{a,2} = f(N_2)$; (b) $\alpha_2 = f(N_2)$; (c) $\Gamma_2 = f(N_2)$: 1. Cấu tử 2 hấp phụ mạnh ($K_S >> 1$) : 2. Cấu tử 2 hấp phụ yếu ($K_S << 1$) ; 3. Cả hai cấu tử đều hấp phụ yếu.

2. Ảnh hưởng của dung môi

Hấp phụ trong dung dịch là hấp phụ cạnh tranh, nghĩa là chất tan hấp phụ càng mạnh thì dung môi hấp phụ càng yếu. Vì chất hoạt động bề mặt là chất có sức căng bề mặt nhỏ, cho nên nếu dung môi có sức căng bề mặt càng lớn (tức càng khó hấp phụ) thì chất tan càng dễ hấp phụ. Vì vậy đối với sự hấp phụ chất tan từ dung dịch thì dung môi nước (có sức căng bề mặt lớn) ưu việt hơn so với dung môi hữu cơ (có sức căng bề mặt bé).

Một tiêu chuẩn khác để chọn dung môi thích hợp cho sự hấp phụ từ dung dịch là nhiệt thấm ướt. Dung môi có nhiệt thấm ướt đối với một bề mặt cho sẵn càng cao, có nghĩa là tương tác giữa dung môi và bề mặt càng mạnh thì chất tan càng khó hấp phụ lên bề mặt đó. Các số liệu nêu ở bảng 61.1 về sự hấp phụ của axit benzoic trong các dung môi khác nhau trên bề mặt floriđin đã chứng minh quy luật đó.

Bảng 61.1. **Sự hấp phụ của axit benzoic trên floridin từ các dung dịch có nồng độ 1%**

Dung môi	Nhiệt thấm ướt cal/g	Lượng axit bị hấp phụ (mmol/g)
Axetat	27,3	0
Etyl axetat	18,5	0,22
Clorofom	8,4	3,50
Benzen	5,6	3,64
Tetraclorua cacbon	4,6	3,95
Ligroin	4,2	4,01

Một quy luật thường gặp là chất tan càng dễ tan thì càng khó hấp phụ lên bề mặt, là nguyên nhân làm đảo ngược quy tắc Traube. Ví dụ khi hấp phụ các axit béo trên silicagen (bề mặt ưa nước) trong dung môi benzen, thì khi tăng khối lượng phân tử của axit, sự hấp phụ không tăng như quy tắc Traube đòi hỏi, mà lại giảm, vì phân tử càng dài thì càng dễ tan trong dung môi không phân cực.

3. Ảnh hưởng của chất hấp phụ và bị hấp phụ

Một quy luật thường gặp là các chất phân cực dễ hấp phụ trên bề mặt phân cực, còn chất không phân cực – trên bề mặt không phân cực.

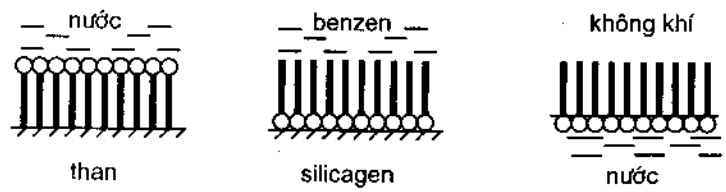
Độ xốp của chất hấp phụ cũng ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ. Khi giảm kích thước mao quản trong chất hấp phụ xốp thì sự hấp phụ từ dung dịch thường tăng lên nhưng chỉ trong chừng mực mà kích thước của mao quản không cản trở sự đi vào của chất bị hấp phụ. Nếu kích thước mao quản bé hơn kích thước của phân tử bị hấp phụ thì sự hấp phụ sẽ bị cản trở. Đây cũng là một nguyên nhân làm đảo ngược quy tắc Traube. Ví dụ khi hấp phụ các axit béo trên chất hấp phụ có mao quản nhỏ, thì với sự kéo dài mạch hiđrocacbon đại lượng hấp phụ (đặc trưng bằng hệ số k' trong phương trình Freundlich (59.3)) không tăng lên như quy tắc Traube đòi hỏi, mà lại giảm xuống như được trình bày ở bảng 61.2.

Bảng 61.2. **Sự hấp phụ các axit béo từ dung dịch trên chất hấp phụ có mao quản nhỏ**

Axit	Số nguyên tử C trong mạch	Hệ số k' (ph. tr) (59.3)
Fomic HCOOH	0	0,546
Axetic CH_3COOH	1	0,238
Propinic C_2H_5COOH	2	0,111
Butiric C_3H_7COOH	3	0,056
Valerianic C_4H_9COOH	4	0,032
Capronic $C_5H_{11}COOH$	5	0,020

Theo quy tắc giảm nhẹ độ phân cực của Rebinder, thì chất C có khả năng hấp phụ trên bề mặt phân cách giữa hai pha *A* và *B*, nếu sự có mặt của C trong lớp bề mặt làm giảm sự chênh lệch của độ phân cực giữa các pha đó. Nói cách khác, nếu dùng độ thấm điện môi ε để đặc trưng cho độ phân cực thì sự hấp phụ chất C sẽ xảy ra nếu thoả mãn điều kiện :

$$\varepsilon_A > \varepsilon_C > \varepsilon_B \text{ hoặc } \varepsilon_A < \varepsilon_C < \varepsilon_B$$

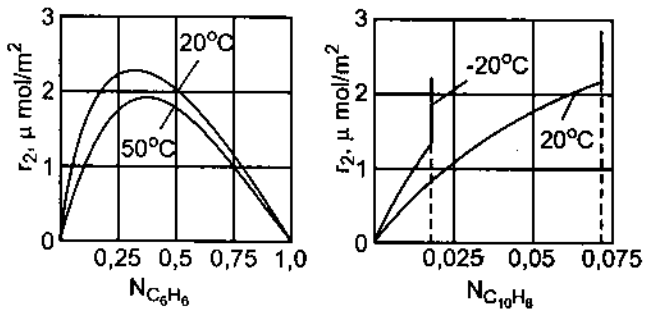


Hình 61.2. Sự định hướng của phân tử chất hoạt động bề mặt phân cách các pha có bản chất khác nhau.

Dựa vào quy tắc này, ta có thể giải thích được sự định hướng của phân tử chất hoạt động bề mặt trên bề mặt phân cách pha : phần phân cực hướng về pha phân cực, phần không phân cực hướng về pha không phân cực, như được mô tả trên hình 61.2. Dựa trên cơ sở này mà trong thực tế người ta thường sử dụng những chất hấp phụ phân cực (silicagen, đất sét, floridin) để hấp phụ các chất hoạt động bề mặt trong môi trường không phân cực (ví dụ benzen...) và những chất hấp phụ không phân cực (than) trong môi trường phân cực (ví dụ nước) :

4. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Khi tăng nhiệt độ, sự hấp phụ trong dung dịch giảm, nhưng thường ở mức độ ít hơn so với sự hấp phụ khí. Tuy nhiên, đối với những cấu tử hoà tan hạn chế mà khi tăng nhiệt độ độ tan tăng lên, thì khả năng hấp phụ cũng có thể tăng lên, vì nồng độ của nó trong dung dịch được tăng lên. Hình 61.3 biểu diễn các trường hợp khác nhau về ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự hấp phụ. Trong trường hợp sự hấp phụ của benzen trong dung môi n – hexan (hoà tan không hạn chế) trên bề mặt SiO_2 hiđroxyl hoá, độ hấp phụ giảm khi nhiệt độ tăng, nhưng đối với sự hấp phụ của naphtalen trong dung môi *n* – heptan và cũng trên chất hấp phụ đó, thì khi tăng nhiệt độ, độ hấp phụ tăng. Nguyên nhân là do naphtalen hoà tan hạn chế và kết tinh trong *n* – heptan. Việc tăng nhiệt độ làm tăng nồng độ bão hoà của naphtalen trong dung dịch, dẫn đến sự tăng độ hấp phụ. Còn nếu so sánh sự hấp phụ ở cùng một nồng độ thì cũng như trong trường hợp benzen, khi tăng nhiệt độ, độ hấp phụ của naphtalen giảm.



Hình 61.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự hấp phụ trong dung dịch hai cấu tử ; (a) Sự hấp phụ của benzen trong dung môi *n*-hexan (hoà tan hoàn toàn) trên bề mặt SiO_2 ; (b) Sự hấp phụ của naphtalen trong dung môi *n*-heptan (hoà tan hạn chế) trên bề mặt SiO_2.

§62. SỰ HẤP PHỤ TRÊN CHẤT HẤP PHỤ XỐP

1. Các chất hấp phụ xốp và phân loại

Những chất hấp phụ không xốp được điều chế bằng phương pháp kết tủa từ dung dịch (ví dụ bari sunfat) hoặc bằng cách tán nhỏ một vật rắn thường có bề mặt riêng bé (1–10m^2/g) cho nên ứng dụng của chúng bị hạn chế. Những chất hấp phụ không xốp cũng có thể có bề mặt riêng phát triển (hàng trăm m^2/g), nếu chúng có độ phân tán cao như

muội than, muội silic điều chế bằng cách đốt cháy không hoàn toàn các hợp chất hữu cơ hoặc có silic. Các bột mịn này thường được dùng làm chất độn trong vật liệu cao phân tử.

Để làm chất hấp phụ, chất sấy khô, chất mang hoặc chất xúc tác thông thường người ta sử dụng những chất hấp phụ xốp có bề mặt trong phát triển. Những chất hấp phụ có lỗ xốp bé thường là than (than gỗ, than xương, than sọ dừa) silicagen, alumogen, alumosilicagen, silicat tự nhiên v.v...

Than thô bình thường có khả năng hấp phụ kém, cho nên người ta phải hoạt hoá nó để thu được than hoạt tính. Hoạt hoá than là quá trình chế hoá than ở nhiệt độ cao (750 – 950°C) trong môi trường hơi nước hoặckhí CO_2, trong quá trình đó nhựa, các chất hữu cơ và một phần than phản ứng với hơi nước và CO_2 để tạo thành CO và H_2 đồng thời hình thành các lỗ xốp trong viên than. Bề mặt riêng của than hoạt tính dao động trong khoảng 300 – 1000m^2/g, còn đường kính lỗ nhỏ – từ 30 – 90 Å.

Silicagen điều chế từ dung dịch natri silicat và axit clohiđric 5 – 10%, thường có bề mặt riêng 400 – 500m^2/g. Mao quản trong silicagen nói chung rộng hơn và đồng nhất hơn than hoạt tính. Silicagen hấp phụ hơi nước mạnh nên thường được dùnglàm chất sấy khô.

Trong số các chất hấp phụ xốp có mao quản nhỏ cần kể đến zeolit. Đó là các alumosilicat ở trạng thái tinh thể ngậm nước, có công thức chung $M_{x/n}$ $[(AlO_2)_x$ $(SiO_2)_y]$ H_2O trong đó M là cation kim loại hoá trị n. Tuỳ theo tỉ lệ Si/Al zeolit có thể tồn tại ở nhiều dạng tinh thể khác nhau, trong đó các loại zeolit A, X và Y được dùng phổ biến hơn cả.

Đặc điểm của zeolit là chúng có hệ mao quản nhỏ đồng nhất và có đường kính của "cửa sổ" đi vào cỡ kích thước phân tử, nhờ đó zeolit có khả năng hấp phụ chọn lọc những phân tử có kích thước bé hơn kích thước "cửa sổ". Từ tính chất này mà người ta gọi zeolit là rây phân tử. Chẳng hạn zeolit A có công thức Na_{12} $[(AlO_2)_{12}$ $(SiO_2)_{12}]$ $27H_2O$ được kí hiệu là NaA, có đường kính của "cửa sổ" là 4Å. Nếu thay ion Na^+ bằng Ca^{2+} ta được zeolit CaA có đường kính "cửa sổ" là 5Å.

Zeolit X và Y (có tỉ lệ Si/Al > 1) có "cửa sổ" rộng hơn, khoảng 7,4Å. Cũng như silicagen zeolit được dùng làm chất sấy khô vì phân tử nước (đường kính 2,75 Å) dễ dàng lọt qua "cửa sổ" trong khi những phân tử lớn bị giữ lại. Zeolit là tác nhân tách các hỗn hợp phức tạp, ngoài ra zeolit X và Y được ứng dụng rộng rãi làm chất xúc tác trong công nghiệp hoá dầu.

Phân loại. Các chất hấp phụ xốp có thể phân loại theo cấu tạo hình học, theo tính đồng nhất về độ xốp hoặc theo kích thước lỗ.

Theo cấu tạo hình học các vật xốp có thể phân loại như sau :

a) Vật xốp dạng hạt liên kết, được hình thành từ những hạt ban đầu có kích thước khác nhau gắn lại với nhau tại những điểm tiếp xúc. Khe hở giữa các hạt tạo thành lỗ xốp hay mao quản. Ví dụ về loại này là các gen khô như magie oxit hoạt tính v.v...

b) Vật xốp tổ ong là một hệ các lỗ xốp và mao quản thông với nhau và với môi trường ngoài, tạo thành mạng lưới 3 chiều trong pha rắn. Ví dụ về loại này là than hoạt tính, thuỷ tinh xốp.

c) Vật xốp hỗn tạp, trong đó cấu trúc xốp vừa ở dạng hạt liên kết, vừa ở dạng tổ ong.

Theo độ đồng nhất về kích thước lỗ, các vật xốp được phân thành :

a) Vật xốp đơn phân tán đặc trưng bằng đường phân bố thể tích rỗng, có một cực đại theo bán kính mao quản.

b) Vật xốp đa phân tán đặc trưng bằng nhiều cực đại của đường phân bố đó.

Zeolit đã ép viên là một ví dụ về vật xốp lưỡng phân tán gồm 2 hệ mao quản : hệ vi mao quản nằm bên trong các vi tinh thể zeolit, và hệ mao quản lớn được hình thành giữa các vi tinh thể khi chúng được ép thành viên.

Theo kích thước mao quản, các vật xốp được phân thành các hệ :

a) Vi mao quản – có bán kính tương đương nhỏ hơn *1,5nm* (15 Å).

b) Mao quản trung gian – có bán kính tương đương từ *1,5 – 30nm* (15 – 300 Å).

c) Mao quản lớn – có bán kính tương đương từ *30 đến 6500 nm* (300 – 65000 Å).

d) Mao quản siêu lớn – có bán kính tương đương lớn hơn *6500 nm* (65000 Å). Bán kính tương đương được tính theo hệ thức (62.19).

2. Sự ngưng tụ mao quản

Đối với sự hấp phụ trên bề mặt không xốp thì khi tăng áp suất của chất bị hấp phụ, sự hấp phụ tiến từ một lớp đến nhiều lớp và số lớp càng nhiều nếu áp suất càng tăng.

Tuy nhiên nếu sự hấp phụ xảy ra trong các mao quản thì khi tăng áp suất số lớp hấp phụ không thể tăng mãi mà ứng với những áp suất nhất định tuỳ thuộc vào bán kính mao quản, các lớp hấp phụ sẽ chuyển thành chất lỏng có mặt khum cầu trong mao quản. Ta gọi đó là sự ngưng tụ mao quản. Rõ ràng sự ngưng tụ mao quản chỉ xảy ra nếu chất lỏng thấm ướt bề mặt. Trong trường hợp này mặt khum bao giờ cũng lõm, và vì áp suất hơi bão hoà trên mặt lõm của chất lỏng bao giờ cũng bé hơn trên mặt phẳng, cho nên chất lỏng bị hút vào mao quản. Mối liên hệ giữa áp suất hơi của chất lỏng, sức căng bề mặt và độ cong của mặt khum được biểu diễn bằng phương trình Yoaung Laplace. Dựa vào phương trình này ta có thể giải thích một số đặc điểm của sự ngưng tụ mao quản. Vì vậy trước hết ta hãy thiết lập phương trình này.

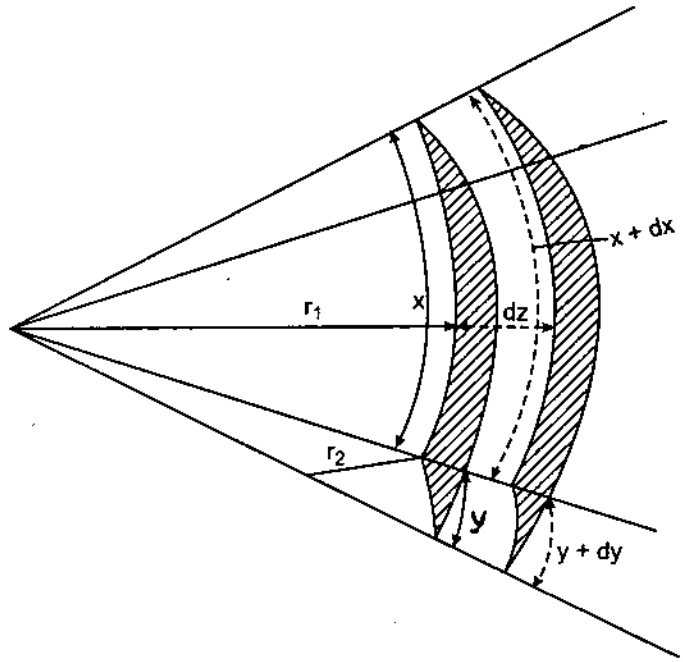
a) Phương trình Young Laplace và phương trình Kelvin. Giả thiết ta có một mặt khum của chất lỏng có diện tích s. Dưới tác dụng của hiệu áp suất ΔP mặt khum đó bị dãn ra và có diện tích s + ds. Theo hình vẽ 62.1 ta có thể viết các hệ thức sau đây :

$$ds = (x + dx)(y + dy) - xy = xdy + ydx \qquad (62.1)$$

$$A = \sigma ds = \sigma (xdy + ydx) = \Delta P\, xydx \qquad (62.2)$$

Ở đây σ – sức căng bề mặt, A – công tạo thành bề mặt dS, ΔP – hiệu áp suất ở 2 bên bề mặt S, ΔPxy là lực tác dụng trên bề mặt S, dz là độ dời của bề mặt. Dựa vào tính chất của tam giác đồng dạng ta có thể viết :

$$\frac{x+dx}{r_1+dz} = \frac{x}{r_1}$$



Hình 62.1. Mặt khum S với 2 bán kính r_1 và r_2.

từ đó suy ra : $$dx = \frac{xdz}{r_1}$$

Một cách tương tự có thể viết : $dy = \frac{ydz}{r_2}$

ở đây r_1 và r_2 là các bán kính của mặt cong s. Từ các biểu thức trên ta có :

$$\Delta P = \sigma \frac{xdy + ydx}{xydz} = \frac{\sigma}{xydz}\left(\frac{yxdz}{r_1} + \frac{xydz}{r_2}\right) = \sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \qquad (62.3)$$

Mặt khác, theo hệ thức (19.27) thì :

$$\left(\frac{dG}{dP}\right)_T = \overline{V}$$

hoặc $$\Delta G = \overline{V}\Delta P$$

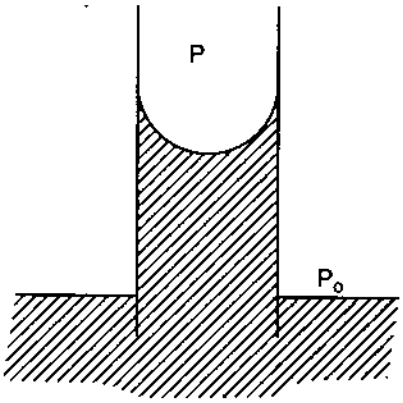
do đó hệ thức (62.3) trở thành :

$$\Delta G = \sigma\overline{V}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \qquad (62.4)$$

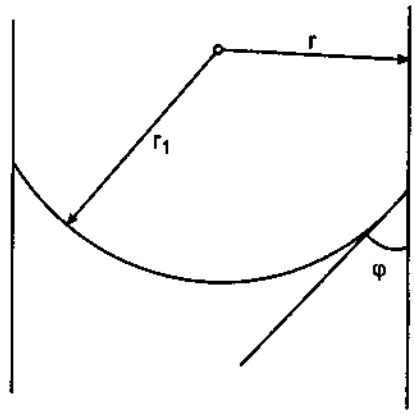
Ở đây ΔG – biến thiên năng lượng tự do khi tạo thành bề mặt mới. $\overline{V}$ – thể tích mol của chất lỏng.

Khi áp dụng công thức (62.4) đối với sự ngưng tụ mao quản thì ta thay :

$$\Delta G = RT \ln \frac{p_o}{p} \qquad (62.5)$$



Hình 62.2. Áp suất hơi trên mặt khum (p) và trên mặt phẳng (p_o) của chất lỏng.



Hình 62.3. Mặt khum cầu có bán kính r_1 trong mao quản hình trụ có bán kính r, φ là góc thấm ướt.

trong đó p và p_o tương ứng là áp suất hơi trên mặt khum và trên mặt phẳng của chất lỏng (xem hình 62.2)

Kết hợp hai hệ thức (62.4) và (62.5) ta được phương trình Young Laplace sau đây :

$$\ln\frac{p_o}{p} = \frac{\sigma\overline{V}}{RT}\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right) \qquad (62.6)$$

Ta hãy áp dụng phương trình Young Laplace đối với mặt khum hình cầu và hình trụ :

Nếu mặt khum hình cầu thì $r_1 = r_2$, do đó phương trình (62.6) có dạng :

$$\ln\frac{p}{p_o} = -\frac{2\sigma\overline{V}}{r_1 RT} \qquad (62.7)$$

Ở đây r_1 là bán kính của mặt khum hình cầu. Nếu mặt khum tạo với thành mao quản một góc φ (góc thấm ướt) thì giữa r_1 và r (bán kính mao quản, xem hình 62.3) có hệ thức :

$$r_1 = \frac{r}{\cos\varphi} \qquad (62.8)$$

Thay r_1 trong phương trình (62.7) ta nhận được phương trình :

$$\ln\frac{P_c}{P_o} = -\frac{2\sigma\overline{V}\cos\varphi}{rRT} \qquad (62.9)$$

Ở đây $P = P_c$ là áp suất hơi trên mặt khum hình cầu

Phương trình này thường được gọi là phương trình Kelvin, một trường hợp riêng của phương trình Young Laplace. Dựa vào phương trình Kelvin, ta có thể tính được áp suất tương đối p/p_o mà tại đó xảy ra sự ngưng tụ trong cái *mao quản có bán kính r tương ứng*. Ví dụ đối với benzen, ở 20°C ta có σ = 28 *đin/cm*, $\overline{V}$ = 89,2cm^3/*mol*, T = 283 K. φ ≈ 0

(cos φ ≈ 1). Thay các giá trị này vào phương trình (62.9) ta tính được :

P/P_0	r(Å)
0,25	6
0,66	50
0,96	500
0,996	5000
0,999999	10^{-2}cm

Như vậy ta thấy mao quản có bán kính càng bé thì sự hấp phụ mao quản xảy ra ở áp suất càng thấp.

Nếu mặt khum là hình trụ thì $r_1 = r$, $r_2 = \infty$, do đó phương trình (62.6) có dạng :

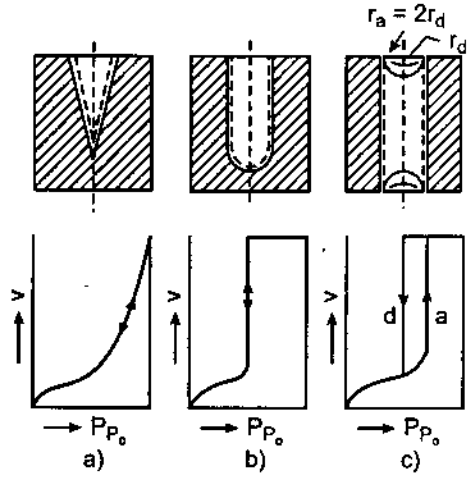
$$\ln\frac{p_t}{p_0} = -\frac{\sigma\overline{V}}{rRT} \qquad (62.10)$$

ở đây $p = p_t$ là áp suất hơi trên mặt khum hình trụ.

So sánh 2 hệ thức (62.9) và (62.10) ta thấy rằng đối với mao quản có bán kính r thì áp suất hơi trên mặt khum hình trụ lớn hơn áp suất hơi trên mặt khum hình cầu (cosφ ≈ 1), nghĩa là $p_t > p_c$. Dựa vào tính chất này ta có thể giải thích được hiện tượng trễ trong ngưng tụ mao quản.

b) Hiện tượng trễ trong ngưng tụ mao quản. Giả thiết vật xốp chứa các mao quản có hình dạng như được vẽ trên hình 62.4.

Nếu mao quản có dạng hình nón thì khi hấp phụ, một lớp màng lỏng trên bề mặt sẽ được tạo thành. Tại chỗ hẹp nhất của mao quản, màng là một mặt cầu lõm có bán kính r, cho nên tại áp suất $p = p_o \exp\left[-2\sigma\overline{V}/rRT\right]$, hơi trở nên bão hoà trên bề mặt đó và bắt đầu ngưng tụ. Càng ngưng tụ, chất lỏng càng tiến ra phía rộng của mao quản, nên r tăng dần và p cũng tăng dần. Đường đẳng nhiệt hấp phụ trong trường hợp này được vẽ trên hình 62.4a. Khi áp suất giảm, chất lỏng ngưng tụ trên thành mao quản sẽ được giải phóng, đường đẳng nhiệt giải hấp trùng với đường đẳng nhiệt hấp phụ nhưng theo hướng ngược lại, nghĩa là sự ngưng tụ trong mao quản hình nón là hoàn toàn thuận nghịch.



Hình 62.4. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp đối với các mao quản có hình dạng khác nhau : (a) dạng hình nón, (b) dạng ống nghiệm, (c) dạng hình trụ hở hai đầu.

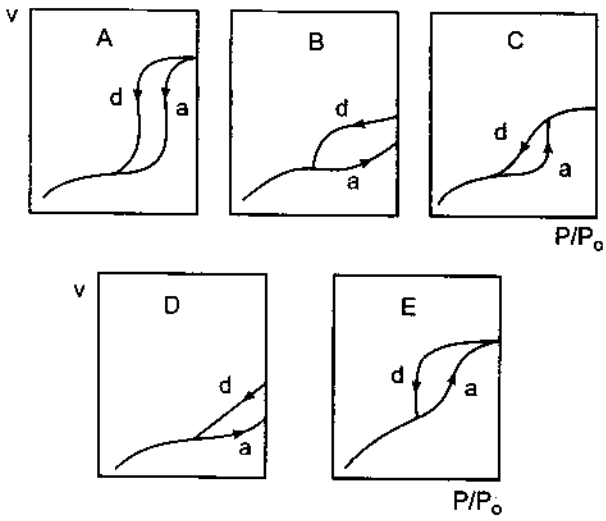
Nếu mao quản có dạng hình trụ hở một đầu (dạng ống nghiệm) thì khi hấp phụ, màng lõm hình cầu của chất lỏng

được hình thành ở phía đầu kín. Tại áp suất $p = p_o \exp[-2\sigma\overline{V}/rRT]$ sự ngưng tụ bắt đầu xảy ra, nhưng khác với trường hợp trên, ở đây bán kính của mặt khum cầu không thay đổi trong quá trình ngưng tụ, vì vậy mao quản được lấp đầy ở áp suất không đổi p, và đường đẳng nhiệt ứng với giai đoạn ngưng tụ là một đường thẳng đứng. (xem hình 62.4b). Khi giảm áp suất quá trình giải hấp phụ cũng đi theo đường đó nhưng theo hướng ngược lại, nghĩa là sự ngưng tụ trong mao quản hình ống nghiệm cũng xảy ra hoàn toàn thuận nghịch.

Cuối cùng, nếu mao quản có dạng hình trụ hở hai đầu (hình 62.4c) thì ban đầu mặt khum là lớp màng hình trụ bao phủ thành mao quản. Tại áp suất

$$P_a = p_o \exp[-\sigma\overline{V}/rRT] \qquad (62.11)$$

sự ngưng tụ bắt đầu xảy ra. Do kết quả của sự ngưng tụ lớp màng chất lỏng dày dần, và bán kính lỗ xốp bé dần, làm cho toàn bộ mao quản được lấp đầy ngay ở áp suất p_a và cũng như trường hợp trước, đường đẳng nhiệt ở giai đoạn ngưng tụ là một đường thẳng đứng. Sau khi mao quản được choán đầy thì các mặt khum hình cầu được hình thành ở hai đầu mao quản và độ cong của chúng giảm dần khi tăng áp suất. Khi giảm áp suất, quá trình giải hấp lúc đầu xảy ra thuận nghịch ứng với sự bay hơi của chất lỏng ở hai đầu mao quản, đưa đến sự hình thành các mặt khum hình cầu có bán kính ngày càng bé dần. Tuy nhiên nếu áp suất chỉ giảm đến giá trị $p_a = p_o \exp[-\sigma\overline{V}/rRT]$ thì chất lỏng ở trong mao quản chưa thể thoát ra được. Chỉ khi hạ áp suất đến giá trị



Hình 62.5. Năm kiểu vòng trễ hấp phụ, kiểu A, B, C, D, E (theo De Boer J.H.)
a) Đường hấp phụ ; d) đường giải hấp.

$$p_d = p_o \exp[-2\sigma\overline{V}/rRT] \qquad (62.12)$$

lúc bán kính của mặt khum cầu bằng bán kính của lớp màng hình trụ r trong mao quản, thì toàn bộ chất lỏng trong mao quản sẽ bay hơi. Đường đẳng nhiệt ứng với giai đoạn này là mặt đường thẳng đứng ở áp suất không đổi $p_d < p_a$. Kết quả là đường đẳng nhiệt ở giai đoạn lấp đầy và giải phóng mao quản không trùng nhau, tạo ra một vòng đặc trưng gọi là *vòng trễ ngưng tụ mao quản* (vòng tạo bởi hai đường *a và d*. Quan hệ giữa các áp suất hấp phụ P_a và giải hấp P_d có thể tìm được như sau. Từ hai hệ thức (62.11) và (62.12), sau khi lấy logarit ta được :

$$\lg\left(\frac{P_d}{P_o}\right) = 2\lg\left(\frac{P_a}{P_o}\right)$$

từ đó suy ra :

$$\frac{P_d}{P_o} = \left(\frac{P_a}{P_o}\right)^2 \qquad (62.13)$$

Trong thực tế các mao quản trong chất hấp phụ không đồng nhất về hình dạng và kích thước, vì vậy chúng được lấp đầy hoặc được giải phóng tại các áp suất khác nhau, khiến cho hai nhánh *a và d* của vòng trễ thường nằm nghiêng so với các trục tọa độ.

Tuỳ thuộc vào hình dạng mao quản mà vòng trễ có thể có các hình dạng khác nhau. Theo DeBoer J. H. các vòng trễ ngưng tụ mao quản có thể phân thành 5 kiểu điển hình như mô tả trên hình 62.5.

3. Một số đại lượng đặc trưng cho tính chất xốp

Người ta thường dùng các đại lượng sau đây để đặc trưng cho tính chất xốp của chất hấp phụ xốp : khối lượng riêng thực và biểu kiến, thể tích xốp và độ xốp, bề mặt riêng, bán kính mao quản.

Khối lượng riêng thực d_{th}, g/cm^3 là khối lượng bộ khung của vật xốp tính cho một đơn vị thể tích của bộ khung đó.

Khối lượng riêng biểu kiến d_{bk}, g/cm^3 là khối lượng của vật xốp tính cho một đơn vị thể tích của vật xốp.

Như vậy $1/d_{bk}$ là thể tích chiếm bởi 1 gam của vật xốp, bao gồm thể tích của bộ khung rắn tạo ra lỗ xốp và thể tích của bản thân các lỗ xốp, còn $1/d_{th}$ là thể tích của bộ khung rắn, cho nên thể tích của các lỗ xốp, tính cho 1 gam chất hấp phụ xốp sẽ là :

$$V_x = \frac{1}{d_{bk}} - \frac{1}{d_{th}}, cm^3/g \qquad (62.14)$$

Độ xốp ε *được định nghĩa là tỉ số giữa thể tích của các lỗ xốp* V_x trên thể tích của vật xốp $(1/d_{bk})$:

$$\varepsilon = \frac{d_{th} - d_{bk}}{d_{th}} \qquad (62.15)$$

Bề mặt riêng S, m^2/g của chất hấp phụ xốp thường được xác định bằng phương pháp BET khi hấp phụ nitơ hoặc agon. Cần lưu ý rằng bề mặt riêng chỉ có giá trị thực đối với chất hấp phụ xốp chứa các mao quản lớn và trung bình, còn đối với các vi mao quản thì nó chỉ có giá trị hình thức.

Bán kính lỗ. Về kích thước mao quản, đối với các hệ đơn phân tán người ta dùng *khái niệm bán kính trung bình*, đối với hệ đa phân tán người ta dùng khái niệm *bán kính tương đương* được xác định như sau :

Nếu hệ mao quản là đơn phân tán và giả thiết có dạng hình trụ có bán kính trung bình $\bar{r}$ thì thể tích các mao quản là $V_x = \pi \bar{r}^2 l$ và diện tích bề mặt S = $2\pi \bar{r} l$. (l là chiều dài của tất cả các mao quản). Vì vậy bán kính trung bình có thể tính theo biểu thức :

$$\bar{r} = \frac{2V_x}{S} \qquad (62.16)$$

Nếu cấu trúc xốp là khe hở giữa các bản mỏng xếp chồng lên nhau thì bề rộng *trung bình b* của các khe hở cũng được tính theo biểu thức tương tự :

$$\bar{b} = \frac{2V_x}{S} \qquad (62.17)$$

Đối với hệ đa phân tán, kích thước các mao quản thay đổi trong phạm vi khá rộng. Trong trường hợp này người ta thường xác định đường cong phân bố thể tích xốp theo bán kính tương đương, tức bán kính hiệu dụng, khi giả thiết các mao quản đều có dạng hình trụ.

Phương pháp Kelvin. Đối với hệ mao quản trung gian (hệ mao quản bị lấp đầy khi ngưng tụ mao quản) người ta thường dựa vào đường đẳng nhiệt giải hấp để thiết lập đường cong phân bố. Việc sử dụng đường giải hấp thuận tiện hơn đường hấp phụ, vì khi giải hấp chỉ có mặt khum hình cầu được hình thành. Mỗi điểm của đường đẳng nhiệt cho giá trị của lượng hấp phụ x_i ứng với áp suất tương đối p_i / p_o. Nhân x_i với thể tích *mol* của chất lỏng ta được thể tích mao quản v_i được lấp đầy bởi chất lỏng. Mặt khác, dựa vào phương trình Kelvin (62.9) khi cho cosφ ≈ 1 ta có thể tính được bán kính $r_{k,i}$ ứng với áp suất tương đối p_i / p_o.

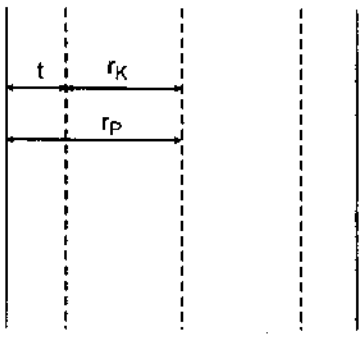
$$r_{k,i} = -\frac{2\sigma\bar{V}}{RT\ln(p_i / p_o)} \qquad (62.18)$$

Ở đây $r_{k,i}$ là bán kính trong của mặt khum hình trụ, nếu cộng thêm chiều dày t_i của màng chất lỏng ở áp suất p_i, ta sẽ được bán kính của mao quản $r_{p,i}$.

$$r_{p,i} = r_{k,i} + t_i \qquad (62.19)$$

$r_{p,i}$ được gọi là bán kính tương đương. Quan hệ giữa r_k, r_p và t được biểu diễn trên hình 62.6.

Đại lượng t_i có thể tính được nếu biết đại lượng hấp phụ x_i' của chất đó ở áp suất p_i trên bề mặt S' của chất hấp phụ không xốp có cùng bản chất :



Hình 62.6. Mao quản hình trụ có bán kính Kelvin r_k và bán kính thực r_p.

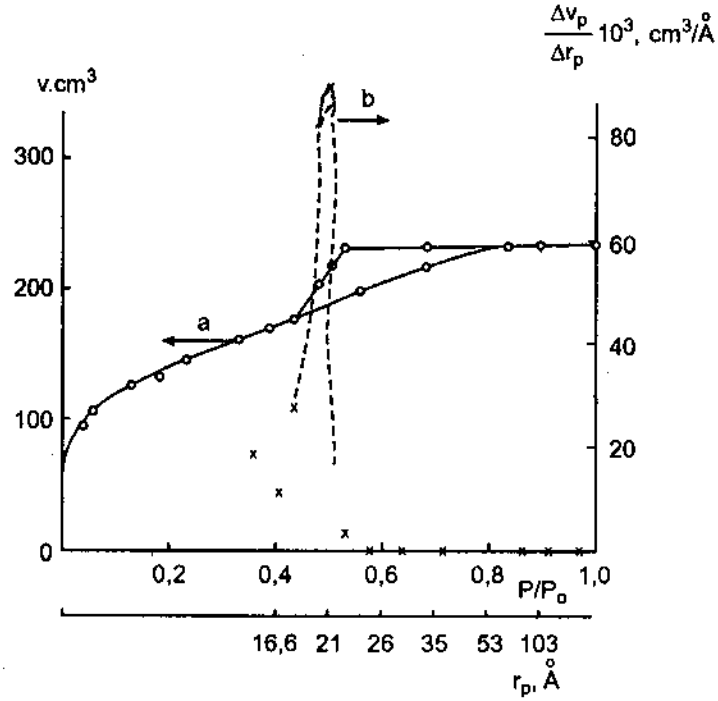
$$t_i = \frac{x_i'\bar{V}}{S'} \qquad (62.20)$$

($\bar{V}$ – thể tích *mol* của chất lỏng).

Nếu dựng đồ thị v_i phụ thuộc $r_{p,i}$ ta nhận được đường cong cấu trúc, từ đó bằng phương pháp vi phân đồ thị ta có thể xây dựng được đường cong phân bố ($\Delta v_p / \Delta r_p$ phụ thuộc r_p) thể hiện sự phân bố thể tích xốp theo bán kính tương đương.

Để minh hoạ, trên hình 62.7 trình bày các đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp nitơ ở –195°C trên

nhôm oxit và đường phân bố thể tích theo bán kính tương đương. Trong ví dụ này ta thấy, hệ mao quản trong nhôm oxit là khá đồng nhất và bán kính tương đương có xác suất lớn nhất là vào khoảng 20Å. Phương pháp Kelvin vừa khảo sát cho phép xác định sự phân bố lỗ các mao quản trung gian theo bán kính tương đương trong khoảng 15 – 150Å. Để xác định độ xốp của các chất hấp phụ xốp có bán kính tương đương lớn hơn 150 – 200Å, người ta thường dùng phương pháp nén thuỷ ngân vào các mao quản (phương pháp xốp kế thuỷ ngân).



Hình 62.7. Sự hấp phụ N_2 ở −195°C, trên Al_2O_3 ;
a) đường đẳng nhiệt : o – hấp phụ, • – giải hấp,
b) đường cong phân bố lỗ theo kích thước.

Phương pháp xốp kế thuỷ ngân. Thuỷ ngân là chất lỏng không thấm ướt bề mặt, góc thấm ướt $\varphi > 90^o$ ($\cos\varphi < 1$), vì vậy thuỷ ngân chỉ có thể chui vào các mao quản khi bị nén, mao quản càng bé thì áp suất nén càng lớn.

Quan hệ giữa áp suất nén và bán kính mao quản dễ dàng tìm được như sau :

Xuất phát từ phương trình (62.3), nếu giả thiết mao quản là hình trụ và mặt khum là hình cầu ($r_1 = r_2 = r$), ta sẽ có :

$$\Delta P = P_{(mao\ quản)} - P_{(Hg)} = \frac{2\sigma\cos\varphi}{r} \qquad (62.21)$$

Áp suất trong mao quản rất bé so với áp suất nén trên thuỷ ngân, vì vậy có thể viết :

$$P_{(Hg)} = -\frac{2\sigma\cos\varphi}{r}$$

hoặc :

$$r = -\frac{2\sigma\cos\varphi}{P} \qquad (62.22)$$

Đối với Hg người ta chấp nhận các giá trị σ = 480 *đin/cm* (sức căng bề mặt ở 25°C), φ = 140° (góc thấm ướt). Nếu chuyển đơn vị áp suất từ *đin/cm*^{2} sang atm kĩ thuật (1 *atm* kĩ thuật = 0,980655.10^6 *đin/cm*^{2}), thì hệ thức (62.22) có thể viết dưới dạng :

$$r(\text{Å}) = \frac{75000}{P_{(atm)}} \qquad (62.23)$$

Phương pháp nén thuỷ ngân ở áp suất thấp ($P < 1$ atm) cho phép xác định kích thước các lỗ lớn ($r > 5\mu$). Đối với các lỗ bé ($r < 5\mu$) thuỷ ngân cần được nén ở áp suất cao. Ví dụ ứng với $P = 306$ *atm*, $r = 243$ Å.

Một nhược điểm của phương pháp nén thuỷ ngân là ở áp suất cao bản thân cấu trúc xốp của chất hấp phụ có thể bị thay đổi hay bị phá vỡ.

Đối với các hệ vi mao quản người ta không đặt vấn đề xác định sự phân bố thể tích theo kích thước mao quản vì không có phương pháp thích hợp.

4. Sự hấp phụ trong các vi mao quản. Lí thuyết Polanyi – Dubinin

Trong các mao quản nhỏ, do các sự chồng chất thế năng của lực khuếch tán của các thành đối diện nên lực hấp phụ tăng lên đáng kể. Ở đây sự hấp phụ xảy ra mạnh hơn, nồng độ chất bị hấp phụ cao hơn so với trên bề mặt ở trong các mao quản lớn – Vì vậy trong trường hợp này, khó có thể nói về sự hình thành một lớp đơn phân tử hoàn chỉnh trên bề mặt như trong trường hợp sự hấp phụ xảy ra trên bề mặt không xốp. Việc sử dụng các phương trình Langmuir và BET ở đây gặp khó khăn. Nếu về mặt hình thức các đường đẳng nhiệt hấp phụ có thể mô tả bởi các phương trình này, thì đại lượng a_m ở đây mất ý nghĩa về dung tích của lớp hấp phụ đơn phân tử và không thể dùng đại lượng này để suy ra diện tích bề mặt.

Do sự tăng lên của thế hấp phụ trong các mao quản nhỏ mà chúng bị lấp đầy bởi chất bị hấp phụ ngay ở những áp suất thấp.

Trên cơ sở này Polanyi đề ra thuyết thế năng về hấp phụ với giả thiết rằng toàn bộ chất bị hấp phụ trên bề mặt là ở trạng thái lỏng. Đối với chất hấp phụ xốp, sự hấp phụ bắt đầu xảy ra ở những chỗ có thế hấp phụ cao nhất, nghĩa là ở phần mao quản hẹp nhất nhưng chưa bị cản trở về mặt không gian. Khi tăng áp suất, đại lượng hấp phụ tăng lên, chất lỏng tiếp tục lấp đầy những mao quản rộng hơn. Như vậy, thế hấp phụ là một hàm của thể tích lỏng của chất bị hấp phụ và có thể xác định được bằng thực nghiệm. Thể tích ω của chất bị hấp phụ ở thể lỏng bằng tích của đại lượng hấp phụ x và thể tích mol của chất lỏng :

$$\omega = x v_m \tag{62.24}$$

Trong thuyết Polanyi, thế hấp phụ ε được xác định như sau : Gọi p là áp suất hơi của chất bị hấp phụ khi ở xa bề mặt, p_o là áp suất hơi bão hoà của chất lỏng bị hấp phụ trên bề mặt.

Thế hấp phụ được định nghĩa là công chuyển hơi từ áp suất p_o đến p, tức công chống lại lực hấp phụ, nghĩa là

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_o}{p} \tag{62.25}$$

Vì ε và ω đều là hàm của p/p_o, do đó có thể biểu diễn ε qua ω. Đường biểu diễn $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$ được gọi là *đường cong đặc trưng*. Như ta thấy từ hình 62.8 đường cong đặc

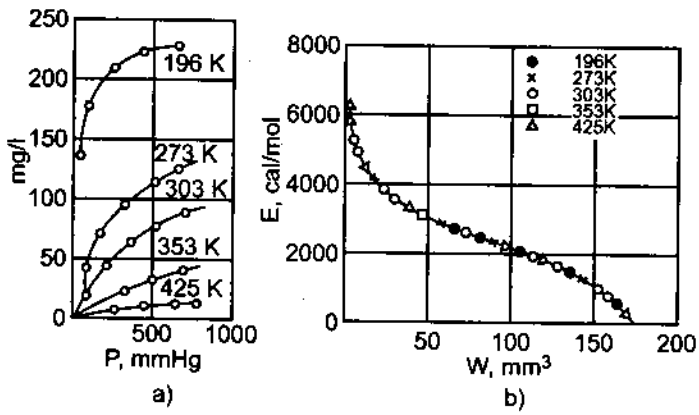
trưng không phụ thuộc vào nhiệt độ. Điều đó có nghĩa là ứng với 2 nhiệt độ khác nhau T_1 và T_2 ta đều có một giá trị của ω và của ε tương ứng :

$$\omega = x_1 v_{m,1} = x_2 v_{m,2} \tag{62.26}$$

và

$$\varepsilon = RT_1 \ln \frac{p_{0,1}}{p_1} = RT_2 \ln \frac{p_{0,2}}{p_2} \tag{62.27}$$

Hai hệ thức này cho phép tính được x_2 và p_2 ở nhiệt độ T_2 khi biết x_1 ở áp suất p_1, nhiệt độ T_1. Như vậy nếu biết đường đẳng nhiệt ở một nhiệt độ nào đó ta có thể tính ra được đường đẳng nhiệt ở các nhiệt độ khác.



Hình 62.8. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ CO_2 trên than hoạt tính ở các nhiệt độ khác nhau (a) và đường cong đặc trưng tương ứng (b)

Dubinin đã phát triển thuyết thế năng về hấp phụ trên đây bằng cách chứng minh được rằng trên cùng một chất hấp phụ, tỉ số giữa thế hấp phụ của hai chất bị hấp phụ khác nhau là không đổi và không phụ thuộc vào thể tích hấp phụ. Chẳng hạn, nếu ε_1 và ε_2 là thế hấp phụ của hai chất bị hấp phụ 1 và 2 trên cùng một chất hấp phụ thì :

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \beta \tag{62.28}$$

ở mọi giá trị của ω. Như vậy, hai đường đặc trưng $\varepsilon_1 = \varepsilon_1(\omega)$ và $\varepsilon_2 = \varepsilon_2(\omega)$ là tương tự với nhau, vì thế β được gọi là hệ số tương đồng (afinity coefficient).

Đối với chất hấp phụ là than hoạt tính có hệ mao quản bé Dubinin và Radushkevich cho rằng đường cong $\omega = \omega(\varepsilon)$ có dạng của hàm phân bố Gauss :

$$\omega = \omega_o e^{-k\varepsilon^2} \tag{62.29}$$

trong đó ω_o là thể tích của tất cả các mao quản nhỏ, k là hằng số đặc trưng cho sự phân bố mao quản theo kích thước.

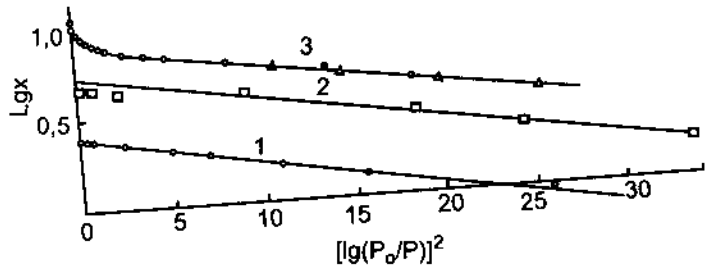
Nếu ε là thế hấp phụ của một chất bị hấp phụ nào đó được xem là chuẩn thì thế hấp phụ của một chất khác sẽ là ε/β. Vì vậy đối với chất này ta có phương trình :

$$\omega = \omega_o e^{-k\left(\frac{\varepsilon}{\beta}\right)^2} \tag{62.30}$$

Trong phương trình này, nếu biểu diễn ω và ε qua các hệ thức (62.24) và (62.25), sau đó lấy logarit sẽ nhận được phương trình của đường đẳng nhiệt tương ứng :

$$\lg x = \lg \frac{\omega_o}{v_m} - 2,303 \frac{k}{\beta^2} (RT)^2 \left(\lg \frac{p_o}{p} \right)^2 \qquad (62.31)$$

Như vậy đường biểu diễn lg$x$ phụ thuộc $\left(\lg \frac{p_o}{p} \right)^2$ là một đường thẳng có độ dốc $D = 2,303 \frac{k}{\beta^2}(RT)^2$ và cắt trục tung tại điểm có giá trị bằng $\lg \frac{\omega_o}{v_m}$. Phương trình (62.31) được gọi là phương trình Dubinin. Đường hấp phụ đẳng nhiệt benzen và nitơ trên than hoạt tính biểu diễn theo toạ độ của phương trình Dubinin được trình bày trên hình 62.9. Dựa vào đoạn cắt trên trục tung của đồ thị ta có thể tính được thể tích của tất cả các lỗ xốp nhỏ.



Hình 62.9. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ benzen và nitơ trên than hoạt tính theo toạ độ của phương trình Dubinin ; 1, 2. hấp phụ benzen ở 20°C trên hai loại than hoạt tính khác nhau ; 3. hấp phụ nitơ ở −195°C trên than hoạt tính, x biểu diễn bằng *mmol/g*.

Lí thuyết Polanyi – Dubinin mô tả tốt sự hấp phụ không đặc thù của các chất hữu cơ trên than hoạt tính. Nó không áp dụng được đối với sự hấp phụ đơn phân tử, cũng như sự hấp phụ đa phân tử trên những chất hấp phụ không xốp hoặc có lỗ xốp lớn.

BÀI TẬP

1. Thể tích oxi bị hấp phụ trên bề mặt sắt ở −183°C phụ thuộc thời gian như sau :

t, s :	1380	3000	4260	7320	10020	∞
v, cm^3 :	0,167	0,272	0,330	0,408	0,432	0,451

Hãy chứng minh sự hấp phụ tuân theo quy luật phản ứng bậc 1 và tính hằng số tốc độ hấp phụ.

ĐS : k = 1,3.10^{-4} s^{-1}.

2. Lượng hấp phụ nitơ (x) trên than (0,0946g) ở −77°C phụ thuộc áp suất P của nitơ như sau :

p, atm	3,5	10	16,7	25,7	33,5	39,2	48,6
x, g	0,0119	0,0161	0,0181	0,0192	0,0195	0,0196	0,0199

a) Đường đẳng nhiệt thu được có dạng đường Langmuir hay đường Freundlich ?

b) Nếu có dạng đường Freundlich hãy tính các hằng số k và $1/n$ trong phương trình $x/m = kP^{1/n}$ (m – lượng than). ĐS : $k = 0,0895$, $1/n = 0,271$.

3. Kết quả đo sự hấp phụ của axit axetic trên than ở nhiệt độ phòng cho ở bảng sau (thể tích chung 200 *ml*).

Số thí nghiệm	$[CH_3COOH]_o$, *mol/l* trước hấp phụ	$[CH_3COOH]_\infty$, *mol/l* khi đạt cân bằng	Lượng than *m*, *g*
1	0,503	0,434	3,96
2	0,252	0,202	3,94
3	0,126	0,0899	4,00
4	0,0628	0,0347	4,12
5	0,0314	0,0113	4,04
6	0,0157	0,00333	4,00

Tính các hằng số k và $1/n$ theo phương trình Freundlich :

ĐS : $k = 0,28$ ($1/n = 0,355$).

PHỤ LỤC

Phụ lục 1. Các hằng số vật lí và một số thừa số chuyển

Tốc độ ánh sáng trong chân không	c	299792458 $m.s^{-1}$
Hằng số Planck	h	$6,6260755.10^{-34}$ $J.s$
Hằng số Boltzmann	k	$1,380658.10^{-23}$ $J.K^{-1}$
Số Avogadro	N_o	$6,0221367.10^{23}$ mol^{-1}
Hằng số khí	R	8,314510(70) $J.mol^{-1}.K^{-1}$
Thể tích *mol* khí lí tưởng ở điều kiện chuẩn (0^oC, 1 *atm*)	V	22,41410(19) $l.mol^{-1}$
Điện tích electron	e	$1,60217733(49).10^{-19}$C
– –	e	$4,80286.10^{-10}cgse$
Khối lượng tĩnh của electron	m_e	$9,1093897(54).10^{-31}kg$
Khối lượng tĩnh của proton	m_H	$1,6726231(10).10^{-27}kg$
Tỉ lệ khối lượng proton và electron	m_H/m_e	1836,152701
Khối lượng một đơn vị khối lượng nguyên tử theo thang cacbon	m	$1,6605402.10^{27}kg$
Nhiệt độ nóng chảy của nước đá ở 1*atm*		273,15*K*
Nhiệt độ điểm ba của nước		273,16*K*
Nhiệt độ tuyệt đối	T	$273,15 + t^o$
Số Faraday	F	96485,309 $C.mol^{-1}$
–	F	23062 $cal.dlg^{-1}V^{-1}$
–	F	$2,89261.10^{14}$ $cgsc.dlg^{-1}$
Electron von	eV	$1,60217733(49).10^{-19}J$
Atmotphe tiêu chuẩn	atm	$1,01325Pa$
Gia tốc trọng trường điểm chuẩn	g_n	$9,80665m.s^{-2}$

Cơ số tự nhiên

$\pi = 3,14159$

$e = 2,71828...$

$e^{-1} \approx 0,367$

$\lg_e 10 = \ln 10 = 2,302585$

$\log_{10} e = \lg e = 0,434$

$R\ln x = 4,5758 \lg_{10} x\ cal.K^{-1}.mol^{-1}$

$298,15\ R\ln x = 1364,3 \lg_{10} x$ cal.mol^{-1}

$k/h = 2,083.10^{10} s^{-1}.K^{-1}$

$\lg (k/h) = 10,3178$

$ek/h = 5,662.10^{10} s^{-1}.K^{-1}$

Phụ lục 2. **Tương quan giữa các đơn vị năng lượng**

	J	ec	calo nhiệt hoá	cm^3.atm	Electron – von	kilooat – h
1J	1	10^7	$2,39006.10^{-1}$	9,86923	$6,24192.10^{18}$	$2,7778.10^{-7}$
1ec	10^{-7}	1	$2,39006.10^{-8}$	$9,86923.10^{-7}$	$6,24192.10^{11}$	$2,7778 \times 10^{-14}$
1cal (n.h)	4,18400	$4,18400.10^7$	1	41,2929	$2,61162.10^{19}$	$1,16222.10^{-6}$
1cm^3.atm	$1,01325.10^{-1}$	$1,01325.10^6$	$2,42173.10^{-2}$	1	$6,32463.10^{17}$	$2,81458.10^{-8}$
1ev	$1,60207\times10^{-19}$	$1,60207\times10^{-12}$	$3,82904.10^{-2}$	$1,58112\times10^{-18}$	1	$4,45019\times10^{-26}$
1kW.h	$3,6000.10^6$	$3,6000.10^{13}$	$8,60421.10^5$	$3,55292.10^7$	$2,24709.10^{25}$	1

Tiếp phụ lục 2

	ec.ptư$^{-1}$	J.mol^{-1}	Kcal.mol^{-1}	ev	cm^{-1}	
1ec.ptư$^{-1}$	1	$6,024.10^{16}$	$1,4397.10^{13}$	$6,248.10^{11}$	$5,036.10^{15}$	
1J.mol^{-1}	$1,660.10^{-17}$	1	$2,390.10^{-4}$	$1,036.10^{-5}$	$8,360.10^{-2}$	
1kcal.mol^{-1}	$6,946.10^{-14}$	$4,184.10^3$	1	$4,336.10^{-2}$	$3,498.10^2$	
1eV	$1,602.10^{-12}$	$9,649.10^4$	23,060	1	$8,065.10^3$	
1cm^{-1}	$1,986.10^{-16}$	11,96	$2,859.10^{-3}$	$1,240.10^{-4}$	1	

Phụ lục 3. **Các hệ số trong phương trình Temkin – Schwartsman để tính ΔG_T^o**

T, (K)	M_o	$M_1.10^{-3}$	$M_2.10^{-6}$	$M_{-2}10^5$
300	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364
500	0,1133	0,0407	0,0149	0,0916
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176
1300	0,7019	0,3860	0,2440	0,3340
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,34835
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610
1600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723
1700	0,9162	0,5780	0,4424	0,3824

T, (K)	M_o	$M_1.10^{-3}$	$M_2.10^{-6}$	$M_{-2}10^5$
1800	0,9635	0,6265	0,5005	0,3915
1900	1,0090	0,6752	0,5619	0,3998
2000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072
2100	1,0940	0,7730	0,6948	0,4140
2200	1,1340	0,8220	0,7662	0,4203
2300	1,1730	0,8711	0,8411	0,4260
2400	1,2100	0,9203	0,9192	0,4314
2500	1,2460	0,9696	1,0008	0,4363
2600	1,2800	1,0189	1,0856	0,4408
2700	1,3140	1,0683	1,1738	-0,44505
2800	1,3460	1,1177	1,2654	0,4490
2900	1,3775	1,1672	1,3603	0,4527
3000	1,4080	1,2166	1,4585	0,4562

Phụ lục 4. **Bảng số các hàm Einstein đối với dao động tử điều hoà (năng lượng biểu diễn bằng cal.mol^{-1})**

$x=\frac{\theta}{T}=\frac{h\nu}{kT}$	lnQ	$\overline{C}$	$\frac{\overline{U}-\overline{U}_o}{T}=\frac{1}{T}\int_0^T CdT$	$\overline{S}$	$-\frac{\overline{G}-\overline{H}_o}{T}=\int_0^T\frac{dT}{T^2}\int_0^T CdT$
0	–	1,986	1,986	∞	∞
0,10	–	1,983	1,888	6,560	4,67
0,15	–	1,981	1,841	5,730	3,89
0,20	–	1,979	1,761	5,190	3,39
0,25	–	1,976	1,747	4,740	2,99
0,30	–	1,974	1,702	4,390	2,68
0,35	–	1,967	1,659	4,080	2,42
0,40	–	1,960	1,615	3,820	2,20
0,45	–	1,952	1,572	3,600	2,02
0,50	–	1,945	1,531	3,380	1,85
0,55	0,8603	1,938	1,490	3,200	1,709
0,60	0,7959	1,928	1,449	3,031	1,581
0,65	0,7382	1,918	1,410	2,877	1,467
0,70	0,6863	1,908	1,371	2,736	1,364
0,75	0,6394	1,896	1,334	2,604	1,270
0,80	0,5966	1,884	1,297	2,482	1,185
0,85	0,5576	1,871	1,260	2,369	1,108
0,90	0,5218	1,858	1,224	2,262	1,037
0,95	0,4890	1,844	1,191	2,162	0,972
1,00	0,4587	1,829	1,156	2,068	0,911
1,05	0,4307	1,814	1,123	1,979	0,856
1,10	0,4048	1,798	1,090	1,895	0,804
1,15	0,3807	1,782	1,058	1,815	0,756
1,20	0,3584	1,765	1,027	1,740	0,712
1,25	0,3376	1,747	0,997	1,668	0,671
1,30	0,3182	1,729	0,968	1,600	0,632

$x = \frac{\theta}{T} = \frac{h\nu}{kT}$	lnQ	$\overline{C}$	$\frac{\overline{U} - \overline{U}_o}{T} \approx \frac{1}{T}\int_0^T C dT$	$\overline{S}$	$-\frac{\overline{G} - \overline{H}_o}{T} = \int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C dT$
1,35	0,3001	1,711	0,939	1,535	0,596
1,40	0,2832	1,692	0,911	1,437	0,563
1,45	0,2673	1,673	0,883	1,414	0,531
1,50	0,2525	1,659	0,856	1,358	0,502
1,55	0,2386	1,633	0,829	1,304	0,474
1,60	0,2255	1,612	0,804	1,252	0,448
1,65	0,2132	1,592	0,779	1,203	0,424
1,70	0,2017	1,570	0,755	1,156	0,401
1,75	0,1909	1,549	0,731	1,111	0,379
1,80	0,1807	1,527	0,708	1,067	0,359
1,85	0,1711	1,505	0,686	1,026	0,340
1,90	0,1620	1,483	0,664	0,986	0,332
1,95	0,1535	1,461	0,633	0,948	0,305
2,00	0,1454	1,439	0,622	0,911	0,289
2,10	0,1306	1,393	0,582	0,842	0,259
2,20	0,1174	1,348	0,545	0,778	0,233
2,30	0,1056	1,302	0,510	0,719	0,210
2,40	0,0951	1,256	0,476	0,665	0,189
2,50	0,0857	1,210	0,444	0,614	0,170
2,60	0,0772	1,164	0,414	0,568	0,153
2,70	0,0696	1,119	0,386	0,505	0,138
2,80	0,0627	1,074	0,360	0,485	0,125
2,90	0,0566	1,030	0,336	0,448	0,112
3,00	0,0511	0,986	0,312	0,414	0,102
3,10	0,0461	0,943	0,291	0,382	0,092
3,20	0,0416	0,901	0,270	0,353	0,083
3,30	0,0376	0,860	0,251	0,326	0,075
3,40	0,0339	0,820	0,233	0,301	0,067
3,50	0,0307	0,781	0,217	0,277	0,061
3,60	0,0277	0,744	0,201	0,256	0,055
3,70	0,0250	0,707	0,187	0,236	0,050
3,80	0,0226	0,672	0,173	0,218	0,045
3,90	0,0200	0,637	0,160	0,201	0,041
4,00	0,0185	0,604	0,148	0,185	0,037
4,20	0,0151	0,542	0,127	0,157	0,030
4,40	0,0124	0,484	0,109	0,133	0,025
4,60	0,0101	0,431	0,0927	0,113	0,020
4,80	0,0083	0,383	0,0790	0,096	0,016
5,00	0,0068	0,339	0,0673	0,031	0,014
5,20	0,0055	0,300	0,0573	0,068	0,011
5,40	0,0045	0,262	0,0487	0,058	0,009
5,60	0,0037	0,232	0,0413	0,019	0,007
5,80	0,0030	0,204	0,0353	0,041	0,006
6,00	0,0025	0,178	0,0297	0,035	0,005

$x=\frac{\theta}{T}=\frac{h\nu}{kT}$	lnQ	$\overline{C}$	$\frac{\overline{U}-\overline{U}_o}{T}=\frac{1}{T}\int_0^T CdT$	$\overline{S}$	$-\frac{\overline{G}-\overline{H}_o}{T}=\int_0^T\frac{dT}{T^2}\int_0^T CdT$
6,40	0,0016	0,136	0,0251	0,024	0,003
6,80	0,0011	0,103	0,0151	0,017	0,002
7,20	0,0007	0,077	0,0107	0,014	0,001
7,60	0,0005	0,057	0,0076	0,009	0,001
8,00	0,0003	0,0427	0,0053	0,006	0,001
8,40	0,0002	0,032	0,0038	0,004	0,000
8,80	0,0002	0,023	0,0030	0,003	
9,20	0,0001	0,017	0,0018	0,002	
9,60	0,0001	0,012	0,0013	0,001	
10		0,009	0,0009	0,001	
11		0,004	0,0004		
12		0,0017	0,0001		
13		0,0007			

Phụ lục 5. Bảng số các hàm Debye đối với nhiệt dung chất rắn

$\frac{\theta_D}{T}$	$\overline{C}_v$									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	5,961	5,96	5,95	5,94	5,92	5,89	5,86	5,82	5,78	5,74
1	5,676	5,62	5,55	5,49	5,42	5,35	5,27	5,19	5,10	5,01
2	4,919	4,83	4,74	4,65	4,55	4,44	4,34	4,24	4,14	4,04
3	3,945	3,84	3,74	3,65	3,55	3,15	3,36	3,27	3,18	3,09
4	2,999	2,91	2,83	2,75	2,67	2,59	2,51	2,43	2,35	2,27
5	2,200	2,13	2,05	2,00	1,94	1,88	1,82	1,76	1,70	1,64
6	1,583	1,53	1,48	1,43	1,38	1,34	1,30	1,26	0,22	1,18
7	1,138	1,103	1,068	1,034	1,001	0,969	0,938	0,908	0,880	0,854
8	0,831	0,311	0,791	0,771	0,751	0,732	0,713	0,694	0,675	0,656
9	0,637	0,618	0,599	0,580	0,561	0,542	0,524	0,506	0,487	0,469
10	0,451	0,435	0,421	0,409	0,398	0,388	0,378	0,368	0,359	0,351
11	0,343	0,335	0,327	0,319	0,311	0,303	0,295	0,287	0,280	0,273
12	0,267	0,261	0,255	0,249	0,243	0,237	0,231	0,225	0,220	0,215
13	0,210	0,205	0,200	0,196	0,192	0,188	0,184	0,180	0,176	0,172
14	0,168	0,164	0,161	0,158	0,155	0,152	0,149	0,146	0,143	0,140
15	0,137	0,134	0,131	0,128	0,125	0,123	0,121	0,119	0,117	0,115

$\frac{\theta_D}{T}$	$\overline{C}_v$	$\frac{\theta_D}{T}$	$\overline{C}_v$	$\frac{\theta_D}{T}$	$\overline{C}_v$
16	0,113	21	0,0499	26	0,0262
17	0,094	22	0,0433	27	0,0234
18	0,079	23	0,0380	28	0,0211
19	0,067	24	0,0335	29	0,0189
20	0,058	25	0,0296	30	0,0172

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Базаров. И. П. Термодинамика. Москва, 1961.
2. Даниэльс. Ф. Альберти. Р. Физическая химия. М., 1967.
3. Ерёмин Е. Н. Основы химической термодинамики. М., 1974.
4. Герасимов. Я. И, Древинг... Курс физической химии. Том I, М., 1970.
5. Карапетьяиц. М. Х. Химическая Термдинамщка. М., 1953.
6. Киреев. В. А. Картеий курс физической химии. М., 1978.
7. Мелвин – Хьюз Э. А. Физическая хими я, TI, II, М., 1962.
8. Nguyễn Đình Huề. Hoá lí. Nhiệt động lực học hoá học. NXB Giáo dục, 1977.
9. Nguyễn Đình Huề. Hoá lí. Dung dịch, NXB Giáo dục, 1977.
10. Полторак О. М. Лекцин по химической термодинамике. М., 1971.
11. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии, М. 1973.
12. Хенней Н. Химия твёрдого тела . М., 1971.
13. Воыцкий С. С . Курс коллоидной химий. М., 1975.
14. Грег С., Синг К. Адсорбция удельная поверхность пористость, М., 1970.
15. Комаров В. С, Адсорбенты и их свойства, Минск. 1977.
16. Томас Д. Томас У. Гетерогеннюй кателиз. М., 1969.
17. Фигуровский Н. А, История химий. М., 1979.
18. Киселева Е. В, Кареников Г. С... Сборник примеров и задач по физической химий, М, 1970.
19. Лобовиц Л. Арене Д. Задачи по физической химий с решениями. М, 1972.
20. Abbott M. M., Van Ness H.C., Theorie et Applications de la Thermodynamique, serie schaum, Paris, 1985.
21. Walter J. Moore. Basic Physical Chemistry, New Delhi, Prentice – Hall of India, 1989.
22. Robert G. Mortimer, Physical Chemistry, Benjamin/cummings Publishing Company, 1993.
23. Ira N. Levine, Physical Chemistry, 4th Edition, Mc Graw – Hill International Editions, 1995.

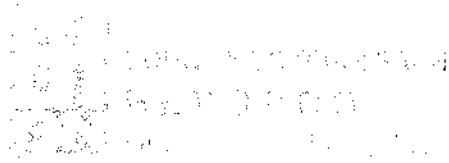
HOÁ LÍ - TẬP II

Mã số: 7K214T6 - DAI

In 1.000 cuốn, khổ 19 x 27 cm, tại Nhà in Đại học Quốc gia Hà Nội.

Số xuất bản : 04 - 2006/CXB/120-1860/GD.

In xong và nộp lưu chiểu Quý II năm 2006.



8 934980 685563

Giá: 24.000 đ